

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Influência da adição de corantes na reologia de uma tinta decorativa aquosa

Tese de Mestrado

de

Ana Raquel Ribeiro Cerqueira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

Barbot - Indústria de Tintas, S.A



Orientador na FEUP: Prof. Doutor Fernão Domingos de Montenegro Batista Malheiro de Magalhães

Orientador na Barbot - Indústria de tintas, S.A: Engenheiro Nuno Miguel Vieira Barbosa



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2016

*“Genius is one percent talent and
ninety nine percent hard work”*

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que me ajudaram a fazer destes anos académicos a experiência mais enriquecedora da minha vida.

Agradeço ainda:

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelas excelentes condições de trabalho.

Ao professor Fernão Magalhães pela disponibilidade e orientação prestadas ao longo do trabalho.

Ao Engenheiro Nuno Barbosa por me ter permitido a concretização do meu estágio curricular, pela dedicação, pela disponibilidade, pela orientação e por me ter enriquecido muito ao longo deste projeto.

A toda a equipa da Barbot, S.A, por toda a disponibilidade em ajudar-me sempre que os solicitei e pela simpatia. Tenho que agradecer em especial à Bruna e ao Sr. Virgílio por toda a dedicação e disponibilidade prestadas na explicação dos vários testes realizados.

A todos os membros da minha família (avós, tios e primos) que sempre estiveram por perto e me acompanharam da melhor forma nesta caminhada. Quero agradecer em especial aos meus pais, Fernando e Beatriz, e à minha irmã, Joana, que sem o seu apoio incondicional a todos os níveis, não seria hoje uma pessoa feliz e realizada.

Ao Gonçalo, que sempre me apoiou e me acarinhou desde a partida até à chegada. Por toda a sua paciência, dedicação e compreensão.

Aos meus amigos pela amizade e compreensão ao longo deste percurso.

Resumo

Com este trabalho pretende-se estudar a influência da adição de corantes na reologia de uma tinta decorativa aquosa, isto é, pretende-se conhecer o comportamento reológico de uma tinta após a adição de corantes.

As primeiras manifestações de tintas começaram há mais de 20 000 anos utilizando o carvão e o giz para representar as expressões artísticas, mostrando as suas crenças e múltiplos aspetos da vida humana. Com o decorrer do tempo houve necessidade de encontrar novas cores, o que levou à procura de outros materiais. Mas só no início do século XX com a revolução industrial é que a indústria de tintas evoluiu consideravelmente, passando de uma indústria quase artesanal para uma indústria altamente qualificada.

O mercado das tintas coloridas é muito complexo, uma vez que se verifica instabilidade na viscosidade após a adição de corantes. Sendo este o principal entrave na indústria, há necessidade de continuar a evoluir e a melhorar as suas tecnologias de fabrico.

Para cumprir o objetivo proposto, inicialmente foi necessário fazer um estudo sobre três potenciais espessantes associativos: Aquaflow NHS 356, Rheolate 6008 e Coapur XP 2070. Este estudo também foi útil para se substituir o espessante normalmente utilizado pela Barbot - Optiflo L100 - por um dos espessantes acima mencionados. Para além disso, foram selecionados quatro corantes da empresa A e outros quatro da B. Dos corantes escolhidos, quatro deles são compostos por pigmentos orgânicos e os restantes por pigmentos inorgânicos. Assim, foram realizados inúmeros ensaios para verificar se as características, nomeadamente brilho, lacagem, opacidade e brancura, da tinta selecionada eram modificadas. O principal equipamento utilizado foi o reómetro que permite analisar a curva reológica de uma tinta em várias fases.

Após os testes efetuados, concluímos que qualquer dos espessantes testados pode substituir o espessante padrão, prevendo-se uma poupança significativa. Também pode-se concluir que a tecnologia utilizada para o fabrico dos corantes influencia a estabilidade da viscosidade, sendo a tecnologia da empresa B a melhor.

Palavras-chave (Tema): reologia, reómetro, espessante, corante, viscosidade.

Abstract

This study aims to investigate the influence of the addition of colorants in the rheology of an aqueous decorative paint. In other words, it is intended to understand the rheological behavior of a paint upon the addition of colorants.

The first manifestations of paint began more than 20 000 years ago using coal and chalk to represent the artistic expressions showing their beliefs and multiple aspects of human life. Over time there was a need to find new colors, which led to the search for other materials. But only at the beginning of the twentieth century with the industrial revolution has the paint industry evolved considerably, from an almost cottage industry to a highly skilled one.

The market for colored paints is very complex, since one observes instability in viscosity upon the addition of colorants. This being the main obstacle in the industry, there is a need to continue to evolve and improve its manufacturing technologies.

To meet the proposed objective, it was first necessary to make a study of three potential associative thickeners: Aquaflow NHS 356, Rheolate 6008 e Coapur XP 2070. This study was also useful to replace the thickener normally used by Barbot - Optiflo L100 - by one of thickeners above.

In addition were selected four colorants of company A and another four of company B. Of the colorants chosen, four of them are composed with organic pigments and the others are composed with inorganic pigments. It was conducted numerous tests to verify if the characteristics, including gloss, levelling, opacity and whiteness, of the selected paint were modified. The main equipment used was the rheometer which allows to analyze the rheological curve of an paint in several stages.

After the performed tests, we conclude that any of the new thickeners can substitute the standard thickener, in which one anticipates significant savings. We can also conclude that the technology used for the manufacture of colorants influences viscosity stability, being that company B has the best technology.

Keywords (Theme): rheology, rheometer, thickener, colorant, viscosity.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Ana Raquel Cerqueira

Porto, 1 de Fevereiro de 2016

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte.....	5
2.1	Propriedades reológicas.....	7
2.2	Cor	13
2.3	Corantes.....	14
3	Descrição Técnica.....	15
3.1	Matérias-primas utilizadas.....	15
3.2	Preparação das soluções de tinta Dioplaste P com os diferentes espessantes.....	16
3.3	Preparação das soluções de tinta Barbocril D, P e TR com os diferentes espessantes	16
3.4	Preparação das soluções das tintas Dioplaste P, Barbocril P, D e TR com os diferentes corantes.....	17
3.5	Análise Reológica	17
3.6	Determinação da viscosidade no viscosímetro ICI.....	18
3.7	Determinação da viscosidade no viscosímetro Stormer	19
3.8	Determinação da viscosidade no viscosímetro Brookfield	19
3.9	Determinação do brilho, opacidade e brancura	20
3.10	Análise da lacagem	21
3.11	Teste escorrido.....	22
4	Discussão de resultados	23
4.1	Influência de um espessante na reologia de uma tinta.....	23
4.2	Influência de um corante na reologia de uma tinta	28
5	Conclusões	35

5.1	Objetivos Realizados	36
5.2	Outros Trabalhos Realizados	36
5.3	Limitações e Trabalhos Futuros.....	37
5.4	Apreciação final.....	37
	Referências	39
	Anexos 1- Instruções de utilização do reómetro	41
	Anexo 2 - Resultados experimentais - Viscosímetro Stormer, Brookfield e ICI.	51
	Anexo 3 - Figuras do Teste Rub Out.....	53

Índice de Figuras

Figura 1. Principais constituintes de uma tinta. ^[1]	6
Figura 2. Modelo reológico típico. ^[6]	8
Figura 3. Comportamento reológico dos diferentes fluidos. ^[6]	9
Figura 4. Gráficos das diversas fases.....	10
Figura 5. Exemplo do mecanismo associativo. ^[1]	11
Figura 6. Micrografia de transmissão, mostrando a floculação de partículas de resina causada por espessantes celulósicos. ^[12]	12
Figura 7. Exemplo de um comportamento tixotrópico. ^[1]	13
Figura 8. Processo da visão da cor. ^[11]	13
Figura 9. Posição correta em que o teste do escorrido deve ser colocado.....	22
Figura 10. Comportamento reológico do Dioplaste P sem e com os diferentes espessantes. ..	24
Figura 11. Comportamento reológico do Barbocril P sem e com os diferentes espessantes. ...	24
Figura 12. Comportamento reológico do Barbocril D sem e com os diferentes espessantes....	24
Figura 13. Comportamento reológico do Barbocril TR sem e com os diferentes espessantes. .	25
Figura 14. Comportamento reológico do Dioplaste P com os diferentes corantes a 200 s^{-1}	28
Figura 15. Comportamento reológico do Dioplaste P com os diferentes corantes a $5\,000\text{ s}^{-1}$. .	29
Figura 16. Comportamento reológico do Dioplaste P com os diferentes corantes a $7\,000\text{ s}^{-1}$. .	29
Figura 17. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a 200 s^{-1}	30
Figura 18. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $5\,000\text{ s}^{-1}$...	30
Figura 19. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $7\,000\text{ s}^{-1}$...	30
Figura 20. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a 200 s^{-1}	31
Figura 21. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a $5\,000\text{ s}^{-1}$. .	31
Figura 22. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a $10\,000\text{ s}^{-1}$. .	31
Figura 23. Comportamento reológico do Barbocril TR com os diferentes corantes a 200 s^{-1}	32
Figura 24. Comportamento reológico do Barbocril TR com os diferentes corantes a $5\,000\text{ s}^{-1}$. .	32
Figura 25. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $10\,000\text{ s}^{-1}$. .	33

Figura 26. Exemplo de um teste de Rub Out.	36
Figura 27. Localização do painel de controlo, do Measuring Set, do menu, do sub-menu e do Project Templates no RheoCompass.	48
Figura 28. Localização do Project e do separador Details no RheoCompass.	49
Figura 29. Teste de Rub Out do ensaio do Dioplaste P com o espessante Aquaflow NHS 356 e com o corante AS.	53
Figura 30. Teste de Rub Out do ensaio do Barbocril P com o espessante Rheolate 6008 e com o corante MS.	53
Figura 31. Teste de Rub Out do ensaio do Barbocril P com o espessante Coapur XP 2070 e com o corante CX.	54
Figura 32. Teste de Rub Out do ensaio do Barbocril TR com o espessante Optiflo L 100 e com o corante A- PY42 e B-PY42.	54

Índice de Tabelas

Tabela 1. Características dos espessantes testados.	15
Tabela 2. Designação dos corantes utilizados e respectivas percentagem de pigmento e densidades.	15
Tabela 3. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Dioplaste P.	16
Tabela 4. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Barbocril P e D.	17
Tabela 5. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Barbocril TR.	17
Tabela 6. Parâmetros fixos no reómetro.	18
Tabela 7. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI dos ensaios das tintas Dioplaste P, Barbocril P, D e P com os diferentes espessantes.	26
Tabela 8. Opacidade, brancura e brilho em carta contraste e xadrez para os diversos ensaios.	27
Tabela 9. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Dioplaste P com os diferentes espessantes.	51
Tabela 10. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril P com os diferentes espessantes.	51
Tabela 11. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril D com os diferentes espessantes.	51
Tabela 12. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril TR com os diferentes espessantes.	51

Notação e Glossário

A	Área	m^2
F	Força	N
y	Distâncias entre placas	m
v	Velocidade	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Letras gregas

$\dot{\gamma}$	Taxa de corte	s^{-1}
μ	Viscosidade	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
τ	Tensão de corte	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

Lista de Siglas

HEUR	Copolímero não iónico de “uretano etoxilado” hidroficamente modificados
3ITT	<i>Three Interval thixotropy test</i>
NP	Norma Portuguesa

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

No nosso quotidiano a cor desempenha um papel muito importante na criação de ambientes. A cor é fácil de apreciar mas é difícil de medir e de entender. Deste modo, a indústria de tintas coloridas está continuamente a evoluir e a melhorar as suas tecnologias de fabrico.

Um dos grandes problemas na indústria das tintas é a estabilidade da viscosidade, uma vez que ao adicionar-se corantes nas mesmas verificamos uma instabilidade na viscosidade, isto é, a viscosidade tanto pode aumentar como diminuir consoante o tipo de corante utilizado. Além disso existem outros problemas associados como a resistência à luz, ao calor e aos solventes, a falta de cobertura, o brilho e alcalinidade.

Assim sendo, o presente trabalho pretende avaliar a influência da adição de corantes numa tinta aquosa, estudando o seu comportamento reológico. Para tal, recorreu-se a vários equipamentos, sendo que o principal equipamento utilizado foi o reómetro (MCR202 da Anton Paar). Este equipamento permite a análise reológica de uma tinta em quatro fases: armazenamento e transporte, escorrimento após a aplicação, aplicação à trincha e a rolo e aplicação à pistola.

Este estudo está organizado de uma forma intuitiva, tendo em vista a construção dos resultados a que se pretende chegar. Assim, inicialmente é feita uma abordagem e contextualização do tema, a seguir são apresentados as matérias-primas e os métodos utilizados, posteriormente são discutidos os resultados obtidos e por fim é feita uma apreciação final do estudo analisado.

1.2 Apresentação da Empresa

A Empresa Barbot - Indústria de tintas S.A. foi fundada em 1920 no Porto por Diogo Barbot, logo após a I Guerra Mundial.

Em 1958 construiu-se uma nova unidade empresarial, em Laborim, Vila Nova de Gaia, sob a responsabilidade de Carlos Aires Pereira. E em 1982 deu-se a mudança de instalações do Porto para Vila Nova de Gaia, o que permitiu a expansão da produção. Este alargamento culminou com a quadruplicação dos armazéns e a abertura de uma nova empresa em Canelas. Atualmente o Presidente do Conselho de Administração é o Doutor Carlos Barbot, que garante

a continuidade do projeto desenvolvido até então com uma rede alargada de revendedores e 22 pontos de venda próprios.

Em 1991 foi implementado o Programa de Qualidade Total, tendo obtido a certificação NP IS 9002 pelo Instituto Português da Qualidade em 1994. No ano de 2001, a Barbot é reconhecida com o galardão Trabalho Seguro, uma vez que criou excelentes condições de Higiene e Segurança para os seus colaboradores. Em 2003 esta empresa alcançou o grau mais elevado de qualidade, conseguindo a certificação segundo a norma NP IS 9001:2000.

A Barbot rege-se pelos princípios do rigor, segurança, qualidade e serviço ao cliente. Neste sentido, o setor ambiental não foi esquecido e como tal a qualidade do ambiente faz parte de um conceito de qualidade total. Deste modo, a empresa está empenhada em respeitar e preservar o meio ambiente através de uma política de gestão ambiental integrada com a certificação da Qualidade (NP ISO 9001:2000).

Neste momento, a empresa e a marca Barbot são uma referência no mercado português, ocupando o terceiro lugar no ranking do setor das tintas em Portugal. O grupo é constituído por seis empresas em dois continentes, Europa e África. Para além disto, a empresa continua a apostar na melhoria dos seus produtos e serviços.

1.3 Contributos do Trabalho

O presente trabalho fornece ao leitor informação necessária sobre o comportamento reológico de uma tinta após a adição de corantes, bem como os conceitos gerais de reologia. Para além disso, também faculto informação necessária para a realização de testes com espessantes associativos.

Neste estudo é apresentada também uma análise económica dos espessantes testados onde se verifica uma poupança económica possível até 64 %, caso seja alterado o espessante na produção das tintas selecionadas.

1.4 Organização da Tese

Estruturalmente este trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo que neste capítulo propõe-se uma reflexão geral acerca do problema em estudo, uma definição do principal objetivo, uma breve apresentação da empresa, onde se realizou a dissertação e por fim os contributos deste trabalho para o futuro.

No segundo capítulo intitulado como “Contexto e Estado da Arte” é apresentada uma breve história da evolução das tintas ao longo do tempo, bem como os principais componentes de

uma tinta. Este capítulo encontra-se dividido em três subcapítulos. O primeiro subcapítulo designado “Propriedades reológicas” foca-se na reologia de um fluido, explicando a terminologia utilizada. O subcapítulo 2.2, “Cor”, apresenta-nos a evolução da cor ao longo dos anos e a sua importância no quotidiano do ser humano. O subcapítulo 2.3, “Corantes”, descreve o problema consequente da adição de corantes numa tinta aquosa, assim como a definição de força corante.

No terceiro capítulo explica-se de forma detalhada a metodologia e as matérias-primas utilizadas para a análise desta dissertação, estando dividido em 11 subcapítulos. No primeiro subcapítulo apresentam-se as matérias-primas utilizadas e nos seguintes apresentam-se como se realizou a preparação das soluções com os diversos espessantes, o procedimento experimental adequado ao manuseamento dos vários viscosímetros utilizados, como se procedeu à seleção dos melhores ensaios com os diferentes espessantes e o procedimento experimental para a determinação do brilho, da brancura e da opacidade para a análise da lacagem e para o teste do escorrido e do nivelamento.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a sua análise. Este capítulo está dividido em dois subcapítulos: influência de um espessante na reologia de uma tinta e influência de um corante na reologia de uma tinta.

Finalmente no quinto capítulo, expõem-se as conclusões obtidas nesta investigação, as limitações encontradas e sugerem-se trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

As primeiras manifestações de tintas estão ligadas às expressões artísticas das crenças do homem e de múltiplos aspetos da vida humana, como a pintura de animais e cenas de caça nas paredes das cavernas. Estas primeiras manifestações começaram há mais de 20 000 anos atrás, utilizando o carvão e o giz para representar essas figuras. No decorrer dos tempos, a necessidade de encontrar novas cores levou à procura de outros materiais que pudessem ser utilizados como corantes e à fusão dos mesmos, aparecendo assim os conceitos de pigmento e verniz.

Nesta época as matérias-primas eram de origem natural, tais como gordura de animais, resinas, cera de abelha, etc. Contudo, apresentavam inúmeras desvantagens, nomeadamente o facto de apresentarem variações na quantidade e qualidade devido à sua origem. Ao longo dos tempos surgiram limitações na produção, por via sintética, de matérias-primas em quantidades muito grandes. Só durante a revolução industrial é que foi possível o desenvolvimento da tecnologia de tintas e vernizes.

Em meados do século XIX surgiram as primeiras fábricas e, conseqüentemente, as primeiras produções de tintas. Contudo foi no início do século XX que a indústria de tintas evoluiu consideravelmente, passando de uma indústria quase artesanal para uma indústria altamente sofisticada quer em termos técnicos, quer em termos estruturais. Esta grande evolução deveu-se ao desenvolvimento da química orgânica, que permitiu aperfeiçoar e produzir novos produtos, aumentando assim a procura de tintas para proteger e decorar os seus próprios produtos.

Segundo a norma NP 41 designa-se tinta como a “composição não pigmentada líquida, pastosa ou sólida, quando aplicada em camada fina sobre a superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, é convertível, ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, transparente ou translúcida e mais ou menos dura”. Os principais componentes de uma tinta encontram-se destacados na Figura 1.

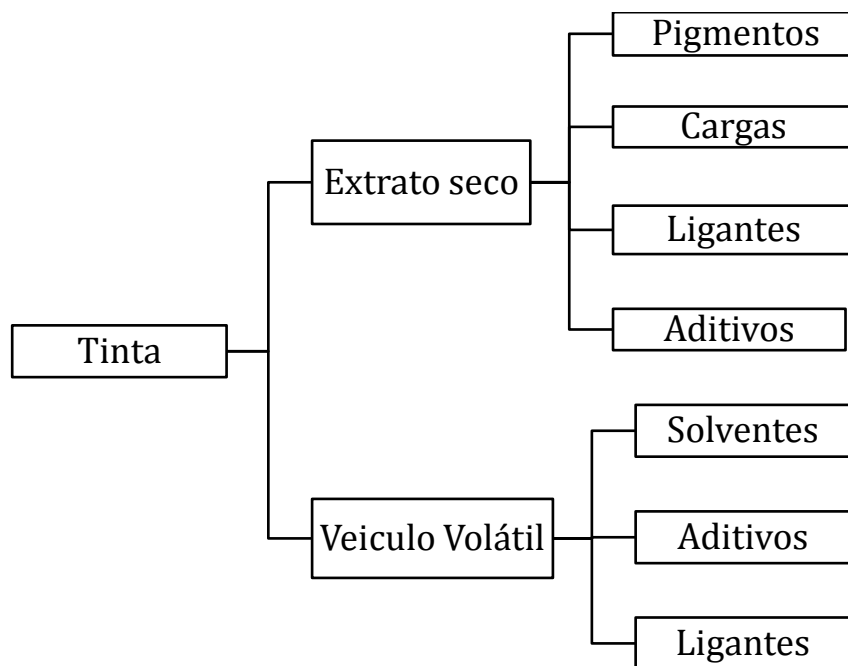


Figura 1. Principais constituintes de uma tinta. ^[1]

Recorrendo à norma acima mencionada definem-se como pigmentos todas as “substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente, insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais”. Os pigmentos afetam muitas propriedades das tintas, como a durabilidade, a resistência à corrosão e a resistência ao calor. Além disto, os pigmentos têm de ser compatíveis com o meio ambiente e não nocivos para a saúde humana. ^[1,2]

As características dos pigmentos são devidas à combinação de dois efeitos: a absorção e a difração da luz visível com a qual interagem. Habitualmente, a cor é determinada pela absorção da luz enquanto a opacidade resulta da sua difração. Assim, pode-se afirmar que a cor de um pigmento é influenciada pela sua estrutura química e a opacidade é influenciada pelo índice de refração. Os pigmentos são classificados como inorgânicos, cuja molécula é composta por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico, ou orgânicos. Estes têm como base o carbono, sendo extraídos de plantas ou de origem animal. ^[1]

Quanto ao ligante, este é designado como o conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos similares que permitem a formação da película sólida e são fundamentalmente constituídas por óleos e resinas. Este é a parte não volátil dos componentes das tintas e tem como função garantir a coesão da tinta e estabelecer a ligação entre os pigmentos. ^[1,3]

Em relação às cargas, estas são substâncias constituídas por partículas mais ou menos finas, com poder de cobertura fraco, insolúveis nos veículos e têm como finalidade modificar

determinadas propriedades das tintas, como permeabilidade da película, dureza, brilho, aderências, preço e viscosidade. ^[1,2]

Para além dos pigmentos, das cargas e do veículo existem outros componentes designados aditivos. Estes facilitam o fabrico das tintas, melhoram a qualidade da tinta na embalagem, facilitam a aplicação e resolvem defeitos que possam aparecer na película da tinta. Os aditivos normalmente são agrupados pela função que cumprem e não pela composição química ou forma física de apresentação.

Relativamente às resinas, estas são substâncias orgânicas sólidas, semissólidas ou líquidas, amorfas, termoplásticas ou termoendurecíveis e más condutoras da eletricidade. Em geral são insolúveis na água, mas solúveis em certos dissolventes orgânicos. ^[1]

Por sua vez, os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes. Estes têm como funcionalidade dissolver a resina para que esta fique homogénea e clara, permitindo assim a viscosidade adequada. ^[3]

2.1 Propriedades reológicas

Antes de avançarmos para a caracterização das propriedades reológicas é necessário perceber que o ramo da mecânica que estuda as leis do movimento e a tendência ao escoamento dos fluidos é a mecânica dos fluidos. A reologia é um dos ramos desta ciência que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte da quantidade de movimento num fluido. Por outro lado, a viscosidade é a propriedade reológica que mede a resistência de um líquido ao fluxo. O substantivo fluido designa-se como uma substância que se desloca em liberdade completa (fluido ideal) ou em liberdade restrita (fluido real). ^[5,6]

Habitualmente, descreve-se líquido viscoso como espesso ou pegajoso e líquido pouco viscoso como fluido, aquoso ou pouco espesso. Estas designações são úteis para caracterizar as propriedades de fluidez de um líquido no quotidiano. Contudo, em termos técnicos é necessário fazer uma análise mais profunda sobre as propriedades reológicas dos fluidos.

Geralmente recorre-se ao modelo de Isaac Newton, Figura 2, em que se consideram duas placas paralelas, contendo no espaço entre ambas um líquido em repouso. O plano superior de área A é sujeita a uma força F que se exerce tangencialmente.

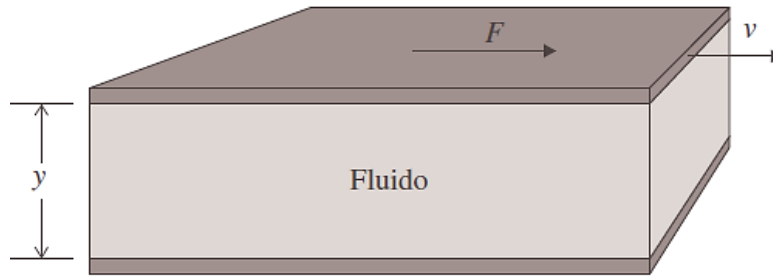


Figura 2. Modelo reológico típico. ^[6]

A força que atua por unidade de área é designada tensão de corte ou tensão de cisalhamento, τ (equação 1):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Considerando que o plano superior é móvel, que o inferior permanece fixo e que os dois planos estão separados por uma distância y aplicando a força F , o plano superior descolar-se-á na mesma direção da força, a uma velocidade v . As camadas de líquido entre os dois planos ir-se-ão mover na mesma direção, mas com velocidades diferentes.

A taxa de corte, $\dot{\gamma}$, é a razão entre a velocidade e a distância entre os dois planos e normalmente é expressa em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, como pode-se verificar pela equação 2:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{y} \quad (2)$$

Sendo assim, uma vez definidas as duas características, pode-se quantificar a viscosidade dinâmica ou simplesmente viscosidade (μ) como a razão entre a tensão de corte e a taxa de corte, equação 3. A viscosidade é habitualmente expressa em $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

$$\mu = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}} \quad (3)$$

Os fluidos são classificados consoante a proporcionalidade direta entre a variação de velocidade (dv_x/dy) e a tensão de corte. Se realmente houver essa proporcionalidade pode-se designar os fluidos como Newtonianos, ou seja, a viscosidade nesse fluido ir-se-á manter constante para qualquer que seja a tensão de corte exercida sobre ele. Por sua vez, os fluidos que não apresentam essa proporcionalidade direta chamam-se fluidos não-Newtonianos, onde a tensão de corte depende exclusivamente da taxa de corte ou também poderá depender do tempo.

No caso de a viscosidade depender unicamente da tensão de corte aplicada, os fluidos podem ser classificados como pseudoplásticos, dilantes ou Bingham. Devido ao facto de não existir proporcionalidade direta entre a variação de velocidade e a tensão de corte, é normal designar-se viscosidade por viscosidade aparente. ^[1,5-10] Esta é um valor medido para determinadas condições de temperatura e taxas de corte. ^[4]

Relativamente aos fluidos pseudoplásticos a razão $\frac{\tau}{\frac{dv}{dy}}$ diminui para valores crescentes da tensão de corte aplicada, por exemplo as lamas, as pastas, o sangue, algumas soluções poliméricas, colas, óleos pesados, etc. Por outro lado, se a razão $\frac{\tau}{\frac{dv}{dy}}$ aumentar para valores crescentes de tensão aplicadas estes designam-se por dilantes. Por fim, os fluidos de Bingham apresentam elevada resistência para baixas tensões de corte. São exemplos de fluidos de Bingham as geleias e a pasta dos dentes.

Como se pode observar na Figura 3, para os fluidos pseudoplásticos o declive em cada ponto da curva diminui à medida que o valor da tensão de corte aumenta, já para os fluidos dilatantes o declive da curva aumenta. Para os fluidos Newtonianos o declive é constante para diferentes valores de tensão de corte e velocidade.

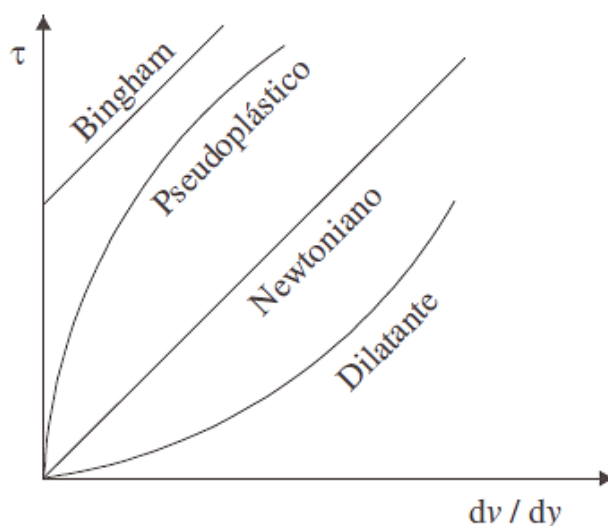


Figura 3. Comportamento reológico dos diferentes fluidos. ^[6]

Se por outro lado, o fluido mostrar variações de velocidade na direção normal ao escoamento quando sujeito à tensão de corte ao longo do tempo, este designa-se por tixotrópico ou reopético. Os tixotrópicos são fluidos em que a viscosidade diminui ao longo do tempo, já os reopéticos são aqueles em que a viscosidade aumenta com o tempo. Como fluido tixotrópico

temos os exemplos das tintas, apesar que este fluido apresenta também um comportamento pseudoplástico.

O facto das tintas serem um fluido tixotrópico confere-lhe um efeito desejado, isto é, como a viscosidade diminui à medida que se aplicam taxas de corte elevadas, na fase de aplicação do produto a viscosidade é baixa facilitando assim o espalhamento e a aplicação. Quando se aplicam tensões de corte baixas, como é no caso do armazenamento, no transporte ou na secagem após a aplicação, a viscosidade aumenta dificultando a sedimentação dos pigmentos e a formação de escorridos (ver Figura 4). Contudo, para valores elevados de taxa de corte é importante considerar o efeito dos pigmentos, do veículo fixo, das cargas e dos solventes na viscosidade das tintas.

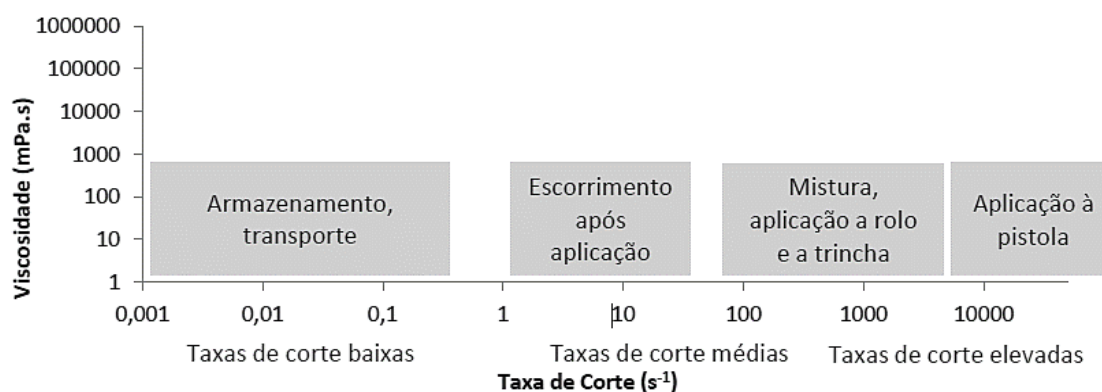


Figura 4. Gráficos das diversas fases.

Quanto à fase de armazenamento, de transporte e de pós-aplicação, ou seja, para baixos valores de razões de corte é importante salientar que, de forma a solucionar problemas de deposição de pigmentos, de formação de escorridos e de aparência final de pintura melhorada, é necessário integrar aditivos espessantes nas tintas. Porém esta adição deve ser controlada, uma vez que poderá provocar a formação de espumas e dificultar o espalhamento da tinta.

Os aditivos espessantes mais utilizados em tintas aquosas de base aquosa são os celulósicos, os inorgânicos, os associativos e os acrílicos. São também conhecidos como modificadores reológicos.

Os espessantes celulósicos possibilitam a obtenção de tintas com diferentes viscosidades, ou seja, quando é necessário uma maior viscosidade, deve-se utilizar um aditivo com maior peso molecular. Todavia, como a base destes produtos é a celulose, os seus polímeros podem ser degradados por ataques biológicos e são muito sensíveis a variações de pH.

Em relação aos espessantes inorgânicos, estes podem ser de origem natural ou sintética. Estes espessantes são oriundos da argila esmectite e apresentam uma estrutura tridimensional, que para baixas taxas de corte conferem um aumento de viscosidade. Esta estrutura tridimensional deve-se ao equilíbrio das forças de atração de Van der Waals, eletrostáticas e de repulsão. Porém esta estrutura, quando aplicadas forças externas, deforma-se e facilita a aplicação da tinta onde o espessante é incorporado. Além disso, impede a formação de escorridos.

Os espessantes acrílicos resultam da polimerização de ácido acrílico. Como ionizam em meio básico, permitem que o polímero se torne solúvel. Além disso, são os únicos que aumentam a viscosidade de uma tinta a pH alcalinos. ^[1,5,6]

Os espessantes associativos são caracterizados por terem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. A parte hidrofóbica associa-se a polímeros e a partículas de pigmento, que entram na composição da tinta, aumentando a viscosidade do produto. O mecanismo para esta associação é o de adsorção do espessante nestas partículas, ver Figura 5. Por outro lado, a parte hidrofílica interage com as dispersões de polímeros utilizadas como agentes aglutinantes. Para além destas características, ou são polímeros solúveis ou têm a capacidade de incharem em meio aquoso.

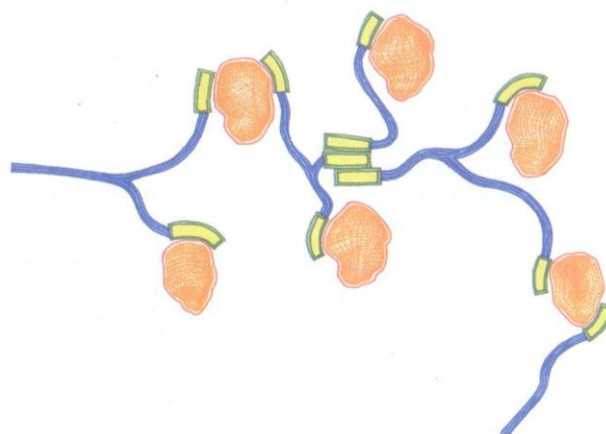


Figura 5. Exemplo do mecanismo associativo. ^[1]

Ao longo dos tempos optou-se por substituir os espessantes tradicionais por espessantes associativos, uma vez que o peso molecular destes não está diretamente relacionado com o espessamento que provoca na tinta.

A contração do volume, característico dos espessantes tradicionais (essencialmente espessantes celulósicos), leva a um fluxo mais pobre, o que provoca consequentemente uma maior floculação. Este fenómeno pode ser observado na Figura 6, em que do lado esquerdo

mostra a distribuição uniforme das partículas de resina de uma mistura de água e resina e do lado direito mostra que quando é adicionado um espessante não-associativo ocorre floculação. Assim, teremos regiões de alta concentração de resina e outras regiões de baixa concentração, criando superfícies de alta viscosidade a baixas taxas de corte, o que leva a problemas de fluxo e nivelamento no revestimento.

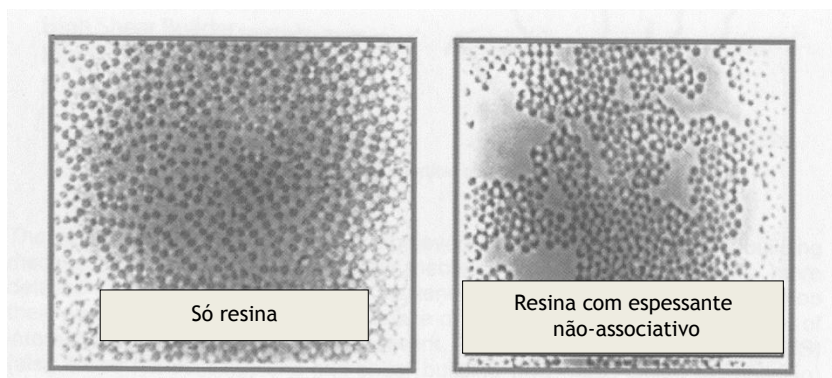


Figura 6. Micrografia de transmissão, mostrando a floculação de partículas de resina causada por espessantes celulósicos. ^[12]

Os espessantes associativos têm um comportamento próximo dos fluidos Newtonianos e a ausência de floculação faz com que habitualmente sejam utilizados na formulação de produtos com um melhoramento do brilho e com um espalhamento do produto final.

Contudo, este comportamento associativo pode colocar algumas dificuldades, pois a capacidade associativa depende da natureza e da concentração das partículas dispersas na formulação, levando a um comportamento reológico diferente consoante o tipo de dispersante e solventes usados.

Como foi referido anteriormente, um fluido tixotrópico apresenta um comportamento reológico diverso quando aplicados diferentes valores de tensões de corte. Assim, de forma a medir o grau de tixotropia constrói-se um gráfico para valores ascendentes e descendentes da razão de corte. Obtêm-se assim duas curvas, como se pode visualizar na Figura 7. O valor da área de histerese do gráfico permite medir o grau de tixotropia do produto em questão. ^[1,5,6]

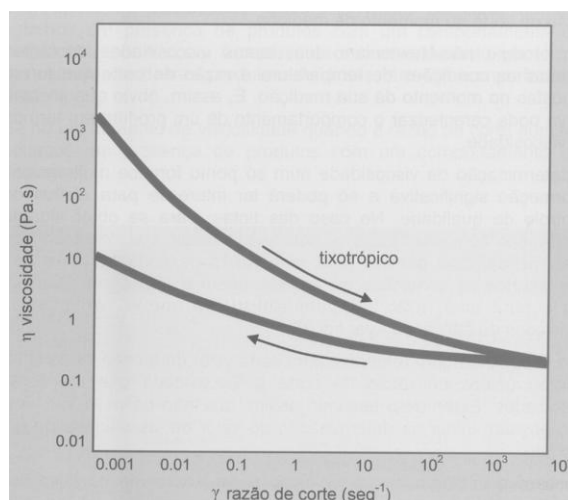


Figura 7. Exemplo de um comportamento tixotrópico. ^[1]

2.2 Cor

No nosso dia a cor desempenha um papel fundamental na criação de ambiente. A cor é fácil de apreciar mas é difícil de avaliar e de compreender. Por isso o acerto de cores na indústria de tintas é um problema, uma vez que os padrões apresentados pelos clientes para afinar a cor nem sempre são os mais adequados. Além disso, existem outros fatores que devem ser considerados na avaliação e na comparação das cores, nomeadamente o brilho, a espessura e a falta de cobertura da tinta.

As cores que vemos são o resultado de ondas de energia radiante que estimulam os recetores no olho humano, mas depois de terem sido modificados pelo objeto. Os objetos são seletivos na quantidade de energia e nos comprimentos de onda aos quais transmitem ou refletem a luz. Assim sendo, para se ver a cor de um objeto são necessários três requisitos: a existência de uma fonte luminosa, de um objeto que é iluminado e do olho e cérebro humano, para observar e interpretar a luz refletida ou transmitida pelo objeto, como se pode visualizar a Figura 8. ^[4,11]

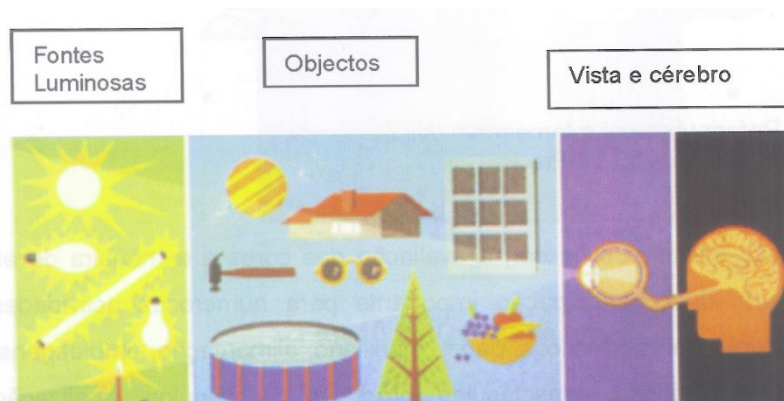


Figura 8. Processo da visão da cor. ^[11]

O olho humano só consegue visualizar num certo comprimento de onda, entre os 380 e 780 nanômetros. Portanto, o espectro visível é limitado, por um lado pelo violeta (entre 380 e 430 nm) e pelo outro lado pelo vermelho (de 650 a 780 nm).

As cores podem designar-se cromáticas e acromáticas. As cores acromáticas são o branco, o preto e todos os graus de cinzento entre estes dois extremos, enquanto que as outras cores são cromáticas. Estas últimas são caracterizadas pela tonalidade, saturação e luminosidade.

Com a evolução do tempo foi possível estabelecer os princípios necessários para fabricar aparelhos que permitem avaliar as cores dos objetos de uma forma semelhante ao olho humano. Atualmente existem dois tipos de aparelhos: colorímetro e espectrofotómetro.

Por um lado, o colorímetro assenta no princípio de que a absorvância de uma substância é proporcional à concentração. Por outro lado, os espectrofotómetros medem as propriedades físicas da luz refletida ou transmitida pelos objetos. ^[11]

2.3 Corantes

A força corante é uma das características mais importantes na qualidade ótica dos pigmentos, visto ser a medida da capacidade do pigmento transmitir cor. Além disso, dá-nos a indicação de quantas partes de pigmento branco são necessárias para se conseguir uma determinada intensidade de cor. Assim sendo, quanto maior for a quantidade necessária maior será o poder do corante do pigmento em questão. ^[1,11]

Os corantes contêm elevadas concentrações de tensioativos devido à presença de dispersantes. Estes são usados para dispersar os pigmentos usados no fabrico de cores. Para além dos dispersantes são também utilizados molhantes, que ajudam numa melhor incorporação do pigmento no corante. A elevada concentração de tensioativos pode levar a uma menor eficiência do espessante associativo e assim baixa a viscosidade do sistema.

Para atenuar este problema, numa primeira fase começou-se por espessar em excesso a base da tinta não pigmentada de modo que, após a adição do corante, a viscosidade seja reduzida para o valor pretendido. Isto leva a um aumento no custo de formulação e pode tornar o fabrico e o enchimento mais difícil na tinta não pigmentada. ^[1,12]

Como o mercado das tintas coloridas está continuamente a evoluir, os métodos atualmente usados apresentam ainda alguns pontos fracos. Para isso, é necessário o desenvolvimento de espessantes associativos que sejam mais estáveis na queda da viscosidade após a adição de corantes.

3 Descrição Técnica

3.1 Matérias-primas utilizadas

Para comparar os vários comportamentos da tinta antes, durante e após a aplicação foram escolhidos diferentes espessantes na mesma base aquosa. Assim, foi selecionado um espessante habitualmente utilizado pela Barbot e três potenciais novos espessantes. Na Tabela 1 encontram-se os espessantes utilizados e as respetivas características.

Tabela 1. Características dos espessantes testados.

Tipo	Nome comercial	Viscosidade* [Pa·s]	Teor de sólidos [%]	Densidade [g·cm ⁻³]
Associativo - HEUR	Optiflo L 100	39,60	19 - 21	1,04
	Aquaflow NHS 350	28,40	14	1,02
	Rheolate 6008	33,80	25	1,05
	Coapur XP 2070	41,20	20	1,04

*Viscosidade medida no viscosímetro Brookfield RVDV-I prime, na haste 5 com uma velocidade de 20 rpm.

Para além dos espessantes, foram selecionados oito corantes de duas empresas diferentes. Tal como foi referido no capítulo 2, os pigmentos utilizados podem ser orgânicos ou inorgânicos conforme a sua composição. Assim, foram escolhidos corantes com pigmentos orgânicos e inorgânicos, de forma a compreender a sua influência em diferentes tintas aquosas. Para além disso, como foi mencionado escolheram-se corantes equivalentes de duas empresas diferentes, de modo a verificar se o tipo de tecnologia utilizado no fabrico desses corantes teria influência na reologia das diferentes tintas aquosas. Na Tabela 2 estão presentes todos os corantes utilizados e as características correspondentes.

Tabela 2. Designação dos corantes utilizados e respetivas percentagem de pigmento e densidades.

Designação do corante	Empresa	Índice de cor	Percentagem de pigmento [%]	Densidade [g·cm ⁻³]
A-PY128 ⁺	A	PY 128	25,0	1,3-1,4
A-PY42 ⁺⁺		PY 42	59,0	1,8-1,9
A-PBk11 ⁺⁺		PBk 7	20,5	1,2-1,3
B-PY128 ⁺	B	PY 128	32,0	1,2
B-PY42 ⁺⁺		PY 42	55,0	1,9
B-PBk33 ⁺⁺		PBk 33	54,0	1,8
B-PBk7 ⁺		PBk 7	25,0	1,5
B-PBk11 ⁺⁺		PBk 11	55,0	1,7

⁺Pigmento orgânico; ⁺⁺Pigmento Inorgânico.

Para este trabalho foram escolhidas quatro tintas aquosas: Dioplaste P, Barbocril P,D e TR. A tinta Dioplaste P tem na sua composição um ligante composto por copolímero de acetato de vinilo e éster vinílico do ácido versático, já a tinta Barbocril é composta por um polímero acrílico. Relativamente à tinta Barbocril P, esta é branca e é utilizada como base para as cores claras. A tinta Barbocril D é usada para tons médios. Quanto à tinta Barbocril TR, esta é transparente e é utilizada como base para cores fortes.

3.2 Preparação das soluções de tinta Dioplaste P com os diferentes espessantes

De acordo com o estudo “Influência do tipo de espessantes na reologia das tintas aquosas decorativas”, elaborado anteriormente nesta empresa, determinou-se a percentagem de espessante a colocar, ver Tabela 3. Para o estudo utilizou-se um lote de fabrico em que não foi usado o espessante associativo padrão.

A preparação dos ensaios referentes à tinta Dioplaste P seguiu o procedimento abaixo descrito:

1. Numa lata de 1 L, pesar 1 000 g da tinta sem espessante.
2. Adicionar a quantidade de espessante de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Dioplaste P.

Ensaio	Composição	Quantidade de espessante em 1 000 g de base (g)
6567.DP2	Dioplaste P com 4 % Optiflo L100 sob resina	5,0
6567.DP3	Dioplaste P com 5 % Aquaflo NHS 356 sob resina	6,3
6567.DP4	Dioplaste P com 1 % Rheolate 6008 sob resina	1,3
6567.DP5	Dioplaste P com 4 % COAPUR XP2070 sob resina	5,0

3.3 Preparação das soluções de tinta Barbocril D, P e TR com os diferentes espessantes

Tal como foi referido no subcapítulo 3.2, os ensaios preparados com Barbocril tiveram como referência o trabalho acima mencionado. Assim sendo, as percentagens de espessantes selecionadas foram escolhidas de forma a terem um comportamento idêntico ao do espessante Optiflo L100.

Do mesmo modo, pediu-se à produção uma lata de 15 L de cada Barbocril sem o espessante Optiflo L100. Os ensaios referentes à tinta Barbocril P, D e TR foram preparados da mesma

forma que os ensaios da tinta Dioplaste P. A quantidade, bem como a percentagem de espessantes adicionados nas bases de tintas estão presentes nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Barbocril P e D.

Ensaio	Composição	Quantidade de espessante em 1 000 g de base (g)
6654.BP2	Barbocril P com 1 % Optiflo L100 sob resina	3,2
6654.BP3	Barbocril P com 1 % Aquaflow NHS 356 sob resina	3,2
6654.BP4	Barbocril P com 0,5 % Rheolate 6008 sob resina	1,6
6654.BP5	Barbocril P com 1 % Coapur XP 2070 sob resina	3,2
6654.BP6	Barbocril P com 0,5 % Coapur XP 2070 sob resina	1,6
6654.BD2	Barbocril D com 1 % Optiflo L100 sob resina	3,4
6654.BD3	Barbocril D com 1 % Aquaflow NHS 356 sob resina	3,4
6654.BD4	Barbocril D com 0,5 % Rheolate 6008 sob resina	1,7
6654.BD5	Barbocril D com 1 % COAPUR XP2070 sob resina	3,4
6654.BD6	Barbocril D com 0,5 % COAPUR XP2070 sob resina	1,7

Tabela 5. Quantidade de espessante colocada nos ensaios da tinta Barbocril TR.

Ensaio	Composição	Quantidade de espessante em 2 500 g de base (g)
6654.BTR2	Barbocril TR com 1 % Optiflo L100 sob resina	9,2
6654.BTR3	Barbocril TR com 1 % Aquaflow NHS 356 sob resina	9,2
6654.BTR4	Barbocril TR com 0,5 % Rheolate 6008 sob resina	4,6
6654.BTR5	Barbocril TR com 1 % COAPUR XP2070 sob resina	9,2
6654.BTR6	Barbocril TR com 0,5 % COAPUR XP2070 sob resina	4,6

3.4 Preparação das soluções das tintas Dioplaste P, Barbocril P, D e TR com os diferentes corantes.

Para a preparação dos ensaios com os corantes escolhidos, ver Tabela 2 (subcapítulo 3.1), decidiu-se pesar 10 g de cada corante e colocar em 100 g dos ensaios referidos no subcapítulo 3.2 e 3.3. Para além disso, colocou-se mais 10 g de cada corante nos ensaios preparados anteriormente.

3.5 Análise Reológica

Para avaliar a influência dos espessantes e dos corantes na reologia de uma tinta aquosa foi realizado um teste no reómetro. Contudo, existem quatro tipos de testes no reómetro nomeadamente 3ITT, *Flow curve*, teste do limite viscoelástico e do varrimento de frequências.

O teste 3ITT dá-nos a conhecer a capacidade de uma amostra recuperar a sua viscosidade inicial após deformação. Em relação ao teste *Flow curve*, este permite, para uma gama alargada de taxas de corte, avaliar o comportamento e o nível tixotrópico de uma amostra. Já o teste do limite viscoelástico determina a tensão máxima que se pode aplicar a uma amostra sem que ela deixe de se comportar como um material viscoelástico. Por último, o teste do varrimento de frequências permite analisar o comportamento de uma tinta após um longo período de armazenamento.

Como o objetivo é comparar, numa gama alargada de taxa de corte, o comportamento dos diversos espessantes e corantes na reologia de uma tinta aquosa, decidiu-se realizar o teste de *Flow curve*. Assim, o procedimento experimental encontra-se no Anexo 1 e especificaram-se os parâmetros de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros fixos no reómetro.

Temperatura (°C)	25,00
Início da curva (s)	3,00
Final da curva	5,00
Taxa de corte mínima (s ⁻¹)	0,50
Taxa de corte máxima (s ⁻¹)	10 000 - 7 000
Diâmetro do prato (m)	0,05
Angulo do prato (°)	1,00

De notar que foi escolhido o sistema prato/cone e que a taxa de corte máxima para alguns ensaios foi de 7 000 s⁻¹, uma vez que para taxas de corte mais elevadas, as amostras eram projetadas e saíam para fora da zona de análise.

3.6 Determinação da viscosidade no viscosímetro *ICI*

De modo a avaliar a viscosidade a elevadas taxas de corte, realizaram-se testes no viscosímetro *ICI*. Para tal, procedeu-se do seguinte modo:

1. Aquecer a amostra em banho-maria a 25 ± 1 °C.
2. Ligar o aparelho no botão (situado na parte da frente do equipamento).
3. Colocar uma pequena quantidade de amostra no centro da plataforma.
4. Puxar a alavanca para baixo e pressionar o botão *Push to read*.
5. O valor de viscosidade pode ser registado quando estiver estabilizado.
6. Levantar a alavanca e limpar a plataforma e o rotor com acetona.
7. Desligar o viscosímetro no fim do dia de trabalho.

3.7 Determinação da viscosidade no viscosímetro *Stormer*

Para avaliar a viscosidade para taxas de corte intermédias, efetuaram-se testes no viscosímetro *Stormer*, de acordo com o procedimento seguinte:

1. Aquecer a amostra em banho-maria a 25 ± 1 °C.
2. Ligar o aparelho no botão *On/Off* situado na parte de trás do equipamento.
3. A haste deve ser inserida no eixo do motor e atarraxar-se o parafuso existente.
4. Colocar o recipiente contendo a amostra na plataforma do viscosímetro e centrá-lo.
5. Selecionar o botão *Enter* e de seguida pressionar o botão *Down* para baixar o rotor até que a marca inscrita neste coincida com o nível da tinta.
6. Carregar no botão *Start* para iniciar a leitura.
7. Regista-se o valor quando este estabilizar e carregar no botão *Stop* para parar a leitura.
8. Selecionar o botão *Up* para subir o rotor e retirar o recipiente com a amostra da plataforma.
9. De seguida desatarraxar o parafuso com uma mão e segurar a haste com a outra. Lavá-la com água e colocá-la junto à plataforma.
10. Desligar o viscosímetro no fim do dia de trabalho.

3.8 Determinação da viscosidade no viscosímetro *Brookfield*

A avaliação da viscosidade dos ensaios para baixas taxas de corte é analisada no viscosímetro *Brookfield*, da seguinte forma:

1. Aquecer a amostra em banho-maria a 25 ± 1 °C.
2. Caso seja a primeira utilização do dia é necessário realizar o autozero. Para tal, deve verificar-se o nivelamento do viscosímetro e, se for preciso algum ajuste, deve-se utilizar os parafusos de nível. Ligando o aparelho no botão *On/Off* situado na parte de trás, aguardar pela mensagem *Remove spindle/Press any key*. Retirar a haste e pressionar qualquer botão. Quando no visor surgir a mensagem *Replace Spindle/Press any key*, pressionar qualquer botão. O autozero está concluído.
3. De seguida, aparafusar a haste no eixo do motor. Levantar ligeiramente o eixo, segurando-o firmemente com uma mão, enquanto aparafusa a haste com a outra (a haste aparafusa para o lado esquerdo). Evitar dar golpes laterais no eixo do motor.
4. Introduzir o código da haste pressionando a tecla *Select Spindle*, procurando o número da haste com as setas ↑ e ↓ e pressionar novamente a tecla *Select Spindle* para validar a seleção.

5. Para selecionar a velocidade desejada, pressionar as setas ↑ e ↓ até aparecer no canto inferior esquerdo do visor o valor desejado. Para validar, pressionar o botão *Set Speed*.
6. Colocar a amostra na base e centrá-la com a haste.
7. Baixar a cabeça do viscosímetro até que a marca inscrita na haste se encontre ao nível da tinta. Caso seja utilizada uma haste de disco, é por vezes necessário inclinar ligeiramente a amostra para evitar que durante a imersão da haste fiquem retidas bolhas de ar na superfície desta.
8. Para medir a viscosidade, pressionar o botão *Motor On/Off*. O valor da viscosidade medida aparece no canto superior esquerdo do visor. Deixe o valor estabilizar e registe-o. Para uma maior precisão deve evitar-se leituras em que o torque, valor no canto inferior direito do visor, seja inferior a 10%.
9. Após a leitura, parar o viscosímetro pressionando novamente a tecla *Motor On/Off*.
10. Quando no canto inferior esquerdo aparecer *Off*, remover a haste.
11. Limpar a haste com água e colocá-la novamente no estojo de armazenamento.
12. Desligar o viscosímetro no fim do dia de trabalho.

3.9 Determinação do brilho, opacidade e brancura

Sempre que é necessário substituir alguns componentes de uma tinta devem ser controlados determinados parâmetros, nomeadamente o brilho, a opacidade e a brancura. O brilho é definido como o grau de reflexão da luz na superfície de uma película de tinta, enquanto que a opacidade é a capacidade que um determinado material tem para cobrir uma determinada superfície. A brancura possibilita avaliar a maior ou menor proximidade de um objeto à cor branca. Desta forma, prepararam-se cartas de contraste e cartas xadrez para diferentes ensaios do seguinte modo:

1. Identificar convenientemente as cartas de contraste e as cartas xadrez para todos os ensaios.
2. Nas cartas de contraste, com um aplicador de barra com abertura de 100 µm, aplicar o ensaio pretendido. Deixar secar no mínimo uma hora à temperatura ambiente.
3. Pesar as cartas xadrez.
4. Nas cartas de xadrez, aplicar horizontalmente os ensaios, com um rolo anti-gota seguindo os procedimentos corretos de pintura (espalhamento da tinta, pintura no sentido ascendente, seguida de pintura no sentido horizontal e terminando com pintura no sentido ascendente) até se achar que a quantidade de tinta é suficiente.

Pesar a quantidade de tinta aplicada e registrar o valor. Deixar secar no mínimo uma hora à temperatura ambiente.

5. Após as cartas xadrez estarem secas, aplicar uma segunda demão, deixando sempre um friso em que se possa avaliar o resultado da primeira demão. Voltar a pesar e registrar a quantidade de tinta deixada pela segunda demão. Deixar secar no mínimo uma hora à temperatura ambiente. Entre cada aplicação, o rolo deve ser corretamente limpo e enxaguado.

6. Todas as cartas aplicadas devem ser analisadas no espectrofotômetro. Registrar os valores de brancura e opacidade obtidos para cada carta, sendo que estes valores referentes à carta xadrez devem corresponder a uma média de três pontos.

7. Nas cartas de contraste avaliar o brilho das diversas películas de tinta a 20, 60 e 85°, com o auxílio de um brilhômetro. Notar que estes valores também correspondem à média de três leituras. Registrar os valores obtidos.

Quando a tinta é adquirida pelo cliente, antes de a aplicar, este dilui a tinta. Por isso, foram também aplicadas com rolo anti-gota as diluições de 10 % e 20 % dos ensaios que apresentavam melhores resultados. A diluição a 10 % corresponde ao Barbocril P e D e os 20 % corresponde ao Dioplaste P.

Os resultados obtidos encontram anexados no Anexo 2.

3.10 Análise da lacagem

Para avaliar a lacagem das diversas tintas aquosa, seguiu-se o esquema abaixo indicado:

1. Identificar convenientemente as cartas de contraste para todos os ensaios.
2. Pesar cada uma das cartas.
3. Com uma trincha, aplicar cada um dos ensaios na carta correspondente de acordo com os procedimentos corretos de pintura (espalhamento da tinta, pintura no sentido ascendente, seguida de pintura no sentido horizontal e terminando com pintura no sentido ascendente) até a quantidade de tinta ser suficiente. Pesar todas as cartas e registrar a quantidade de tinta presente em cada uma delas. Deixar secar no mínimo uma hora à temperatura ambiente.
4. Avaliar visualmente a lacagem de cada uma das tintas.

Pelo motivo referido no subcapítulo 3.8, aplicaram-se à trincha as diluições de 10 % e 20 % nos ensaios que apresentavam melhores resultados.

3.11 Teste escorrido

O teste escorrido consiste em avaliar a que micragem uma tinta escorre. Para tal, procedeu-se do seguinte modo:

1. Identificar uma folha de papel Melinex para cada um dos ensaios.
2. Marcar na folha os limites e o valor de micragem de cada aplicação.
3. Aplicar cada um dos ensaios com o aplicador de escorridos com aberturas de 300 a 450 μm .
4. Terminada a aplicação, colocar a folha de Melinex na vertical, com a disposição da Figura 9 e deixar secar no mínimo uma hora à temperatura ambiente.
5. Após seco, avaliar se escorreu e, se tal aconteceu, a partir de que micragem.

Identificação do ensaio	.300.	<input type="text"/>
	.350.	<input type="text"/>
	.400.	<input type="text"/>
	.450.	<input type="text"/>

Figura 9. Posição correta em que o teste do escorrido deve ser colocado.

4 Discussão de resultados

Sendo que o principal objetivo do presente trabalho é estudar a influência da adição de corante numa tinta aquosa, começou-se por avaliar o efeito dos espessantes na tinta aquosa selecionada, de forma a avaliar se os espessantes escolhidos (ver subcapítulo 3.1) têm o mesmo comportamento que o Optiflo L100.

A avaliação dos resultados consequentes dos procedimentos descritos nos subcapítulos 3.4 a 3.8 possibilitou que fossem realizados testes em quatro tintas comercializadas pela Barbot (Dioplaste P, Barbocril P, D e TR) de maneira a avaliar a influência dos corantes, mencionados no subcapítulo 3.1, com e sem espessantes.

Todos os resultados apresentados e discutidos neste capítulo seguiram o procedimento experimental exposto no capítulo 3.

4.1 Influência de um espessante na reologia de uma tinta

De forma a estudar a influência da adição de corantes na reologia de uma tinta aquosa, começou-se por avaliar a influência dos espessantes escolhidos nas tintas aquosas selecionadas: Dioplaste P, Barbocril P, D e TR.

Assim sendo, obteve-se inicialmente a curva comparativa através do teste *Flow Curve* no reómetro das quatro tintas aquosas. Nas Figuras 10, 11, 12 e 13 pode-se visualizar os resultados obtidos, em que se compara, na mesma base de tinta aquosa, o comportamento do espessante Optiflo L100 com os potenciais novos espessantes: Aquaflow NHS 356, Rheolate 6008 e Coapur XP 2070. É de notar que as percentagens utilizadas de espessantes variam consoante a tinta aquosa, isto é, para o Dioplaste P utilizou-se 4 % de Optiflo L100 sob resina, 5 % de Aquaflow NHS 356 sob resina, 1 % Rheolate 6008 sob resina e 4 % de Coapur XP 2070 sob resina. Quanto ao Barbocril P, D e TR as percentagens usadas foram as seguintes: 1 % de Optiflo L100 sob resina, 1 % de Aquaflow NHS 356 sob resina, 0,5 % Rheolate 6008 sob resina e 1 % e 0,5 % de Coapur XP 2070 sob resina.

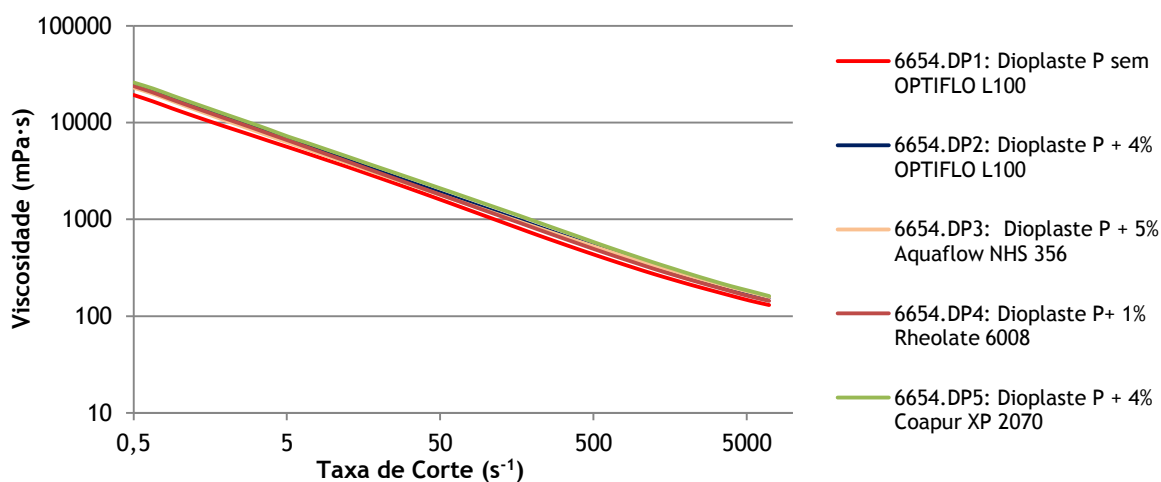


Figura 10. Comportamento reológico do Dioplaste P sem e com os diferentes espessantes.

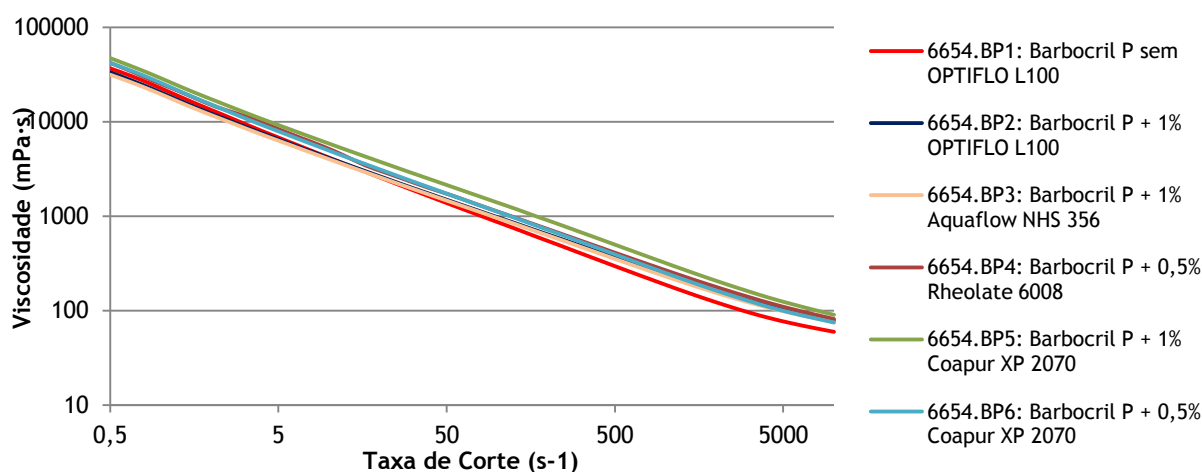


Figura 11. Comportamento reológico do Barbocril P sem e com os diferentes espessantes.

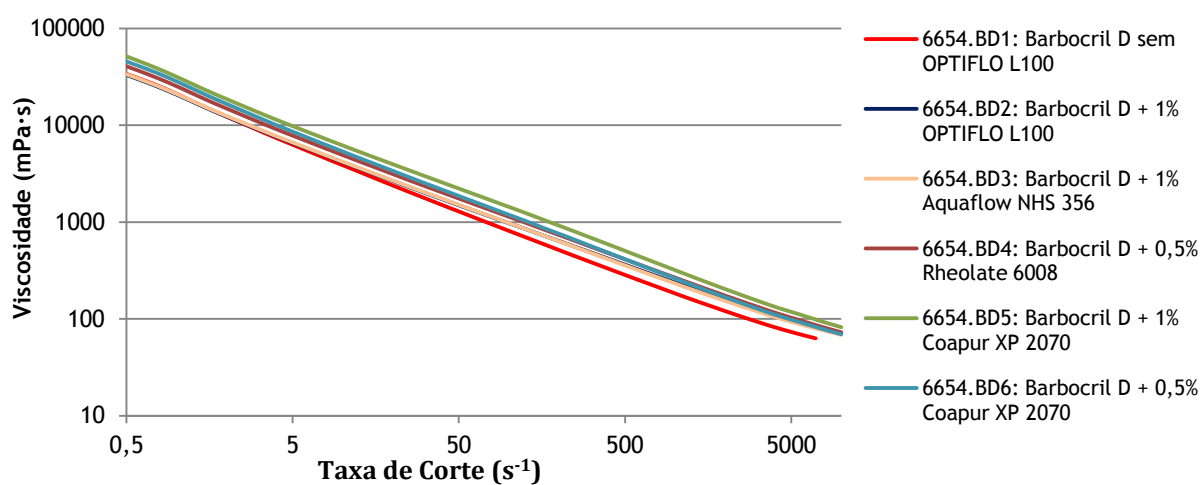


Figura 12. Comportamento reológico do Barbocril D sem e com os diferentes espessantes.

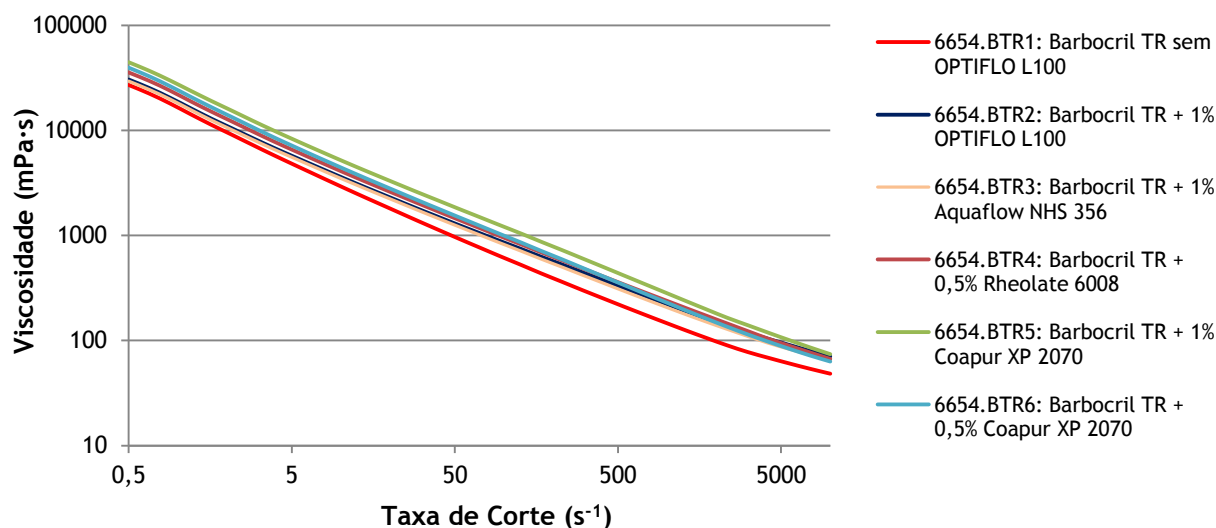


Figura 13. Comportamento reológico do Barbocril TR sem e com os diferentes espessantes.

Ao analisar as distintas curvas acima expostas, constata-se que para o Dioplaste P e Barbocril TR, com a adição dos espessantes, a viscosidade aumenta para as diferentes taxas de corte. No entanto, para as tintas Barbocril P e D, Figuras 11 e 12, para taxas de corte baixa, a tinta sem o espessante Optiflo L100 apresenta uma maior viscosidade em relação à tinta com os espessantes Optiflo L100 e Aquaflow NHS 356. Só a partir das taxas de corte intermédias é que a viscosidade sem o espessante Optiflo L100 é menor, comparativamente à adição dos restantes espessantes. Isto pode dever-se ao facto das tintas Barbocril P e D terem menor ligante relativamente à tinta Barbocril TR. Quanto maior for a quantidade de ligante numa tinta, maior será a sua associatividade, isto é, maior será a sua disponibilidade para se associar ao espessante.

Todavia os desvios dos ensaios com os outros espessantes, DP3, DP4, DP5, BP3, BP4, BP5, BP6, BD3, BD4, BD5, BD6, BTR3, BTR4, BTR5 e BTR6 relativamente aos ensaios padrão, DP2, BP2, BD2 e BTR2 não são significativos. Assim sendo, passou-se à análise da viscosidade nos viscosímetros *Stormer*, *Brookfield* e *ICI*. Os valores obtidos encontram-se representados na Tabela 7.

Tabela 7. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI dos ensaios das tintas Dioplaste P, Barbocril P, D e P com os diferentes espessantes.

Ensaio	Stormer (Pa·s)	Brookfield P6/2 (Pa·s)	Viscosidade ICI (Pa·s)
6654.DP2	2,15	3,95	0,16
6654.DP3	2,02	3,72	0,16
6654.DP4	2,02	3,79	0,15
6654.DP5	2,30	4,28	0,16
6654.BP2	1,78	47,5	0,11
6654.BP3	1,71	47,0	0,10
6654.BP4	2,02	53,0	0,12
6654.BP5	2,45	66,0	0,11
6654.BP6	2,08	61,0	0,11
6654.BD2	1,71	47,0	0,08
6654.BD3	1,65	44,5	0,08
6654.BD4	1,96	55,0	0,09
6654.BD5	2,40	65,0	0,10
6654.BD6	2,21	61,5	0,10
6654.BTR2	1,54	41,0	0,12
6654.BTR3	1,44	42,0	0,08
6654.BTR4	1,78	49,5	0,09
6654.BTR5	2,33	62,0	0,11
6654.BTR6	1,90	55,5	0,09

Como era esperado, os resultados obtidos com os diferentes viscosímetros confirmam os valores fornecidos pelo reômetro. O viscosímetro *ICI* mede valores de viscosidade para taxas de corte elevadas e, como se pode visualizar na Tabela 7, as viscosidades dos diferentes espessantes, para a mesma base aquosa, não variam significativamente. Já para as viscosidades baixas, viscosímetro *Brookfield*, os valores obtidos já diferem de forma relevante.

De seguida, efetuaram-se os ensaios de acordo com os procedimentos descritos nos subcapítulos 3.8 e 3.9. Os valores obtidos de brancura e opacidade para cada carta e os valores de brilho a 20, 60 e 85° das cartas de contraste encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Opacidade, brancura e brilho em carta contraste e xadrez para os diversos ensaios.

Ensaio	Carta de contraste					Carta Xadrez	
	Opacidade	Brancura	Brilho			Brancura	Opacidade
			20°	60°	85°		
6654.DP2	95,5	87,6	1,4	2,3	2,7	85,3	90,5
6654.DP3	95,9	87,6	1,4	2,3	2,9	84,5	91,5
6654.DP4	95,7	87,8	1,4	2,3	2,6	85,1	90,5
6654.DP5	96,0	87,8	1,4	2,3	2,7	84,8	90,9
6654.BD2	81,9	82,8	1,4	2,9	1,6	75,6	65,7
6654.BD3	80,9	82,4	1,4	2,9	1,6	75,6	63,9
6654.BD4	81,9	82,7	1,4	2,9	1,6	75,2	66,2
6654.BD5	81,7	82,4	1,4	2,8	1,6	75,4	67,7
6654.BD6	81,0	81,9	1,4	3,0	1,6	77,1	75,6
6654.BP2	93,7	83,5	1,4	2,9	2,0	81,7	88,3
6654.BP3	92,3	84,0	1,4	2,8	2,0	82,9	89,1
6654.BP4	92,0	83,9	1,4	2,9	2,1	82,6	89,1
6654.BP5	91,9	84,0	1,4	2,8	1,9	81,8	90,5
6654.BP6	92,1	83,5	1,4	2,8	2,1	80,8	90,3
6654.BTR2	-	-	1,4	3,3	0,9	-	-
6654.BTR3	-	-	1,3	3,2	1,3	-	-
6654.BTR4	-	-	1,4	3,2	1,3	-	-
6654.BTR5	-	-	1,4	3,3	1,3	-	-
6654.BTR6	-	-	1,4	3,3	1,3	-	-

De notar que a tinta Barbocril TR não apresenta resultados de opacidade nem brancura, dado tratar-se de uma tinta transparente.

Através do atual estudo pode-se então concluir que não há alteração significativa na brancura, opacidade e brilho dos diferentes ensaios. Para além disso, o aplicador 100 µm, bem como o rolo anti-gota, não afetam o aspeto visual da tinta nem existem diferenças perceptíveis entre eles.

No que respeita à lacagem constata-se que, embora a quantidade de tinta deixada pela trincha em cada um dos ensaios tenha sido aproximadamente igual, os ensaios que apresentaram melhor lacagem foram: DP3, BP2, BP3, BP4, BP6, BD2 e BD5. Embora as diferenças verificadas não tenham sido muito significativas em todos os ensaios, é importante salientar que se comparou os diversos ensaios de acordo com o tipo de tinta. No que diz respeito ao teste do escorrido, este permitiu concluir que nenhum dos espessantes adicionados às diversas tintas têm tendência a escorrer.

Por fim, quanto às diluições aplicadas em rolo anti-gota e à trincha, estas não apresentavam diferenças significativas, tal como referido anteriormente, porém os que conduziram a uma melhor lacagem foram os seguintes ensaios: DP3, BP2, BD2 e BD4.

4.2 Influência de um corante na reologia de uma tinta

Conhecendo a influência dos diversos espessantes nas tintas selecionadas, começou-se por avaliar as curvas com três corantes da empresa A - A-PY128, A-PY42 e A-PBk7 - e com um corante da empresa B, B-PBk33. Como foi referido no subcapítulo 3.1, escolheu-se pigmentos orgânicos e inorgânicos, sendo que o A-PY128 e o A-PBk7 são corantes orgânicos e o A-PY42 e o B-PBk33 são corantes inorgânicos.

O teste para a avaliação da curva reológica foi o teste *Flow Curve*. De forma a clarificar a análise das curvas, optou-se por escolher três pontos. Selecionaram-se as viscosidades respetivas para três taxas de corte: a 200 s^{-1} (taxa de corte baixa), a $5\,000\text{ s}^{-1}$ (taxa de corte intermédia) e a $7\,000$ ou a $10\,000\text{ s}^{-1}$ (taxa de corte alta).

Nas Figuras 14, 15 e 16 estão apresentadas o comportamento reológico da tinta Dioplaste P com os diferentes corantes para taxas de corte baixas, intermédias e altas.

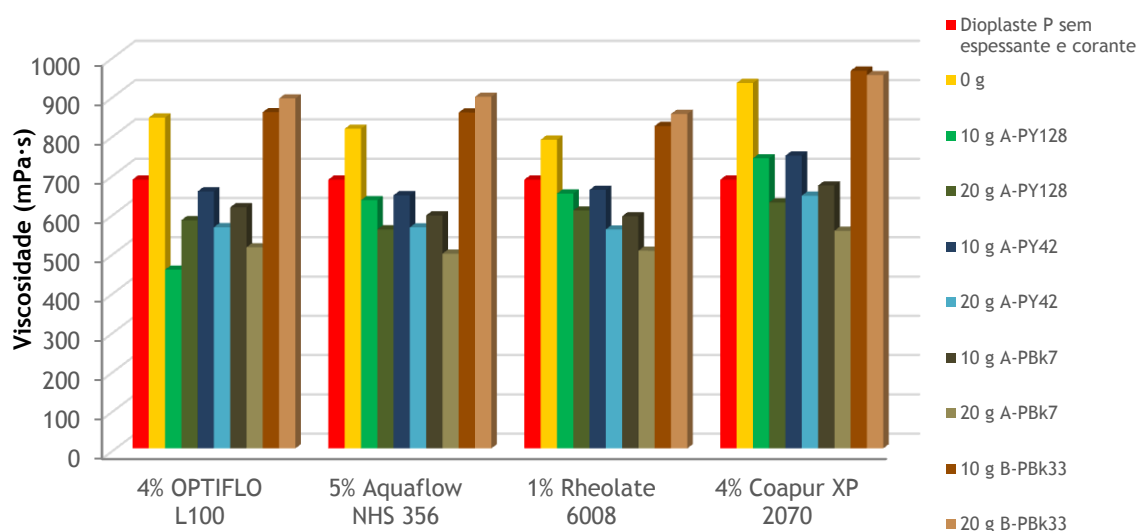


Figura 14. Comportamento reológico do Dioplaste P com os diferentes corantes a 200 s^{-1} .

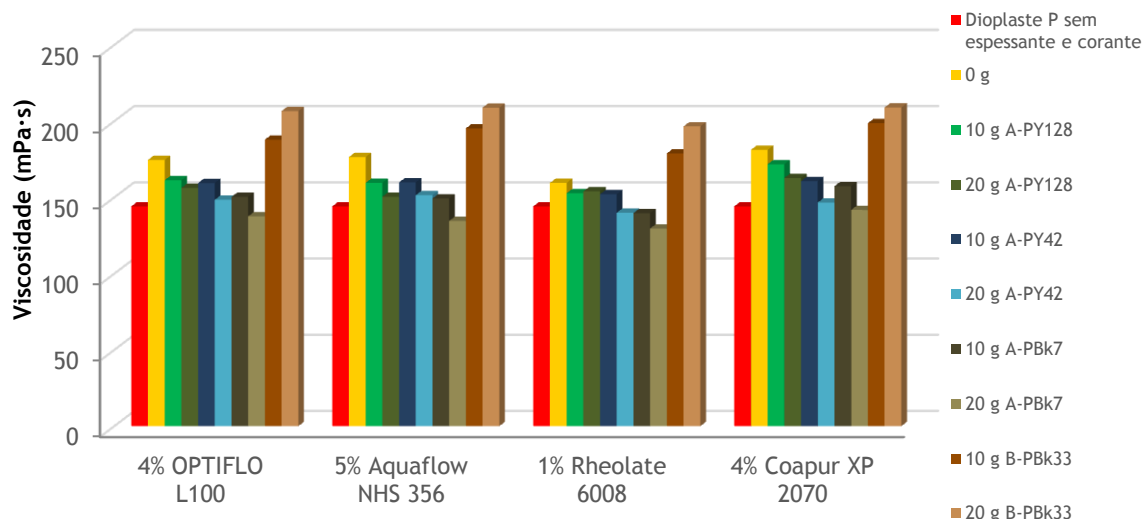


Figura 15. Comportamento reológico do Dioplate P com os diferentes corantes a $5\,000\text{ s}^{-1}$.

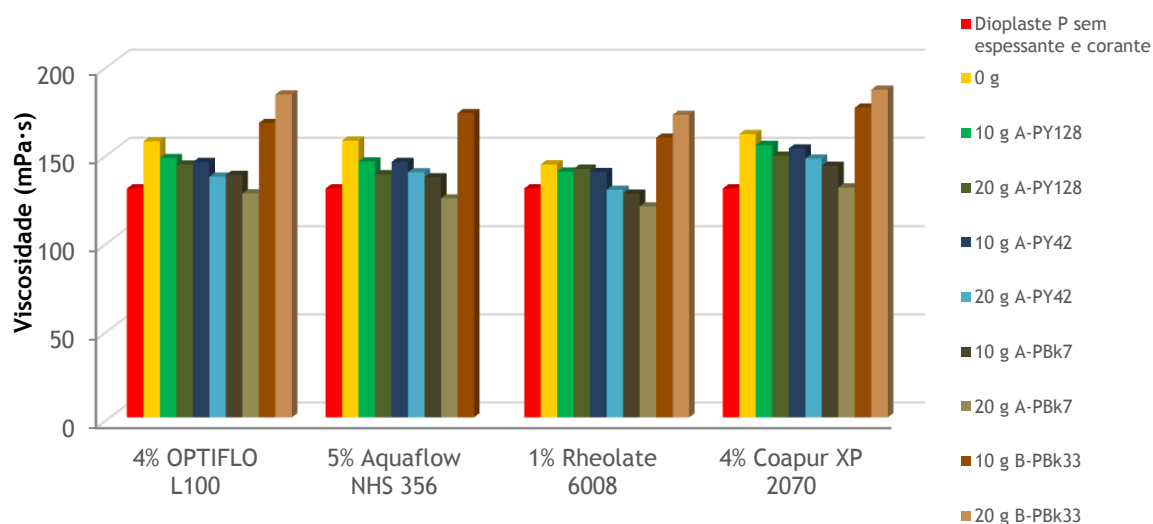


Figura 16. Comportamento reológico do Dioplate P com os diferentes corantes a $7\,000\text{ s}^{-1}$.

Como se pode visualizar nas figuras anteriores, a adição dos corantes não tem um comportamento constante.

Para a tinta Dioplate P, a adição de 10 g do corante A-PY128 é o que menos faz variar a viscosidade da tinta, em qualquer espessante.

O espessante Rheolate 6008 é o que sofre menor alteração na viscosidade após a adição dos diferentes corantes. Quando se adicionam os diferentes corantes a este espessante, a tinta não sofre uma variação significativa na viscosidade, para taxas de corte intermédias e altas.

As Figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22 mostram o comportamento reológico da tinta Barbocril P e D com os diferentes corantes para taxas de corte a 200 s^{-1} , a $5\,000\text{ s}^{-1}$ e a $7\,000$ ou $10\,000\text{ s}^{-1}$.

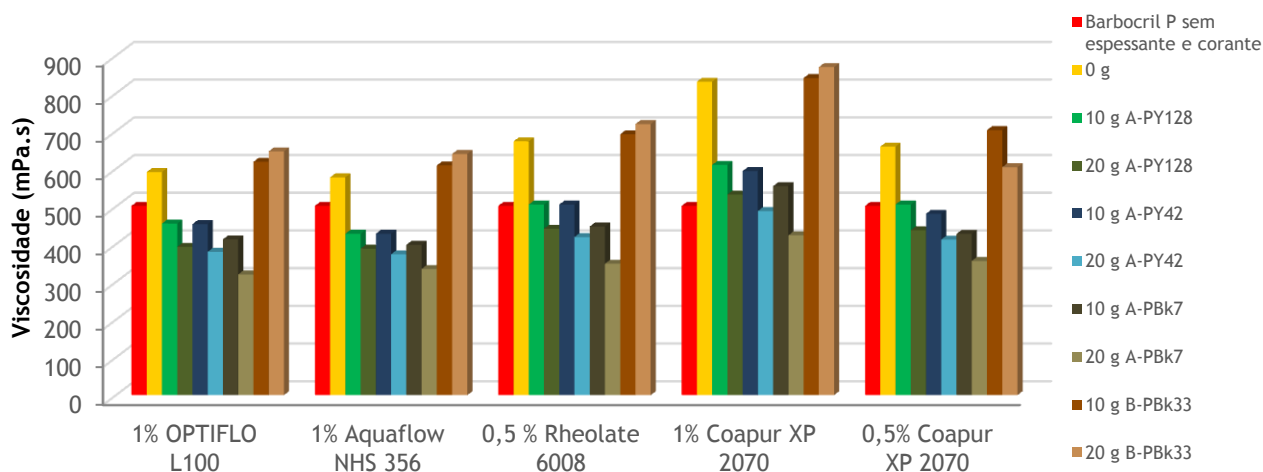


Figura 17. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a 200 s^{-1} .

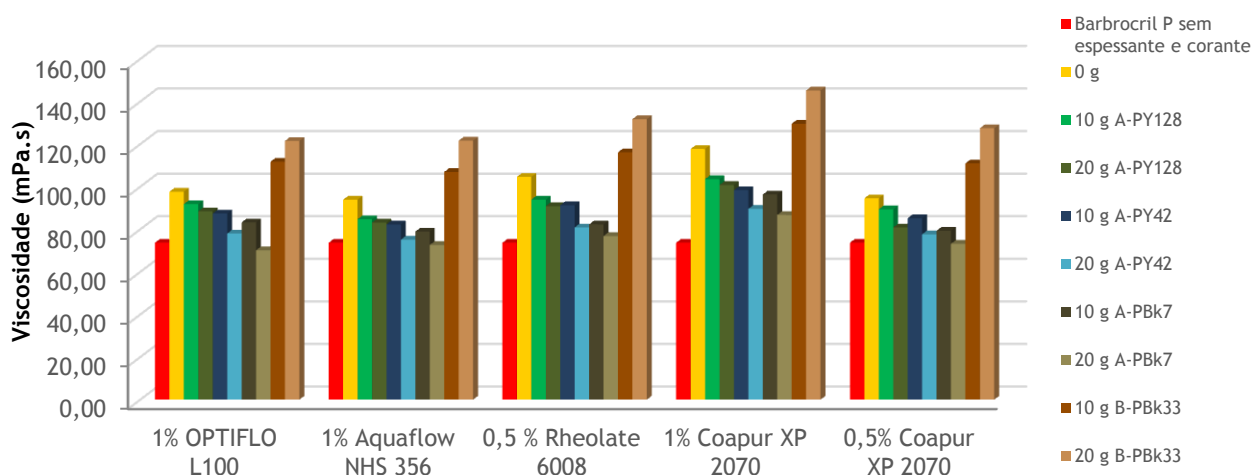


Figura 18. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $5\,000 \text{ s}^{-1}$.

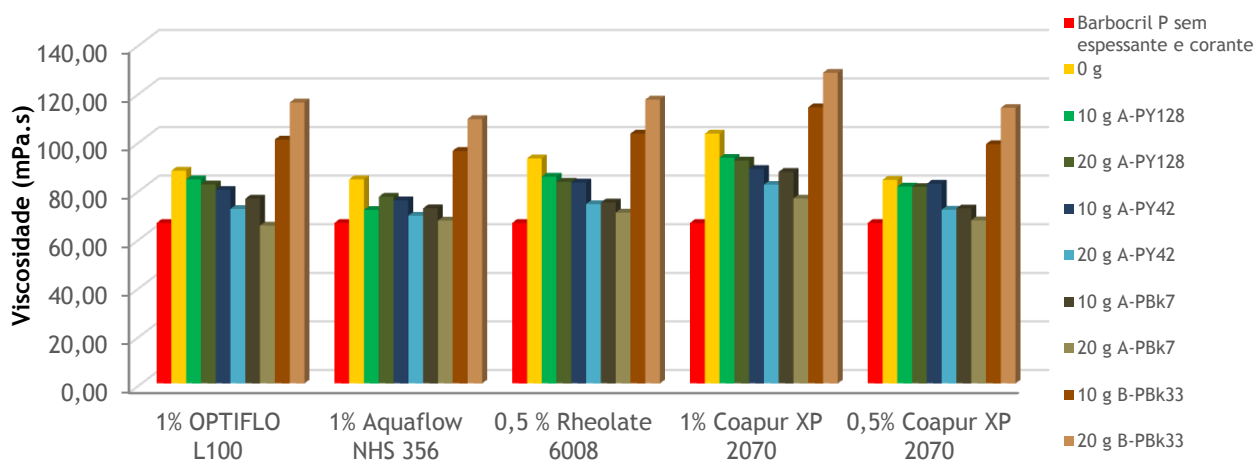


Figura 19. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $7\,000 \text{ s}^{-1}$.

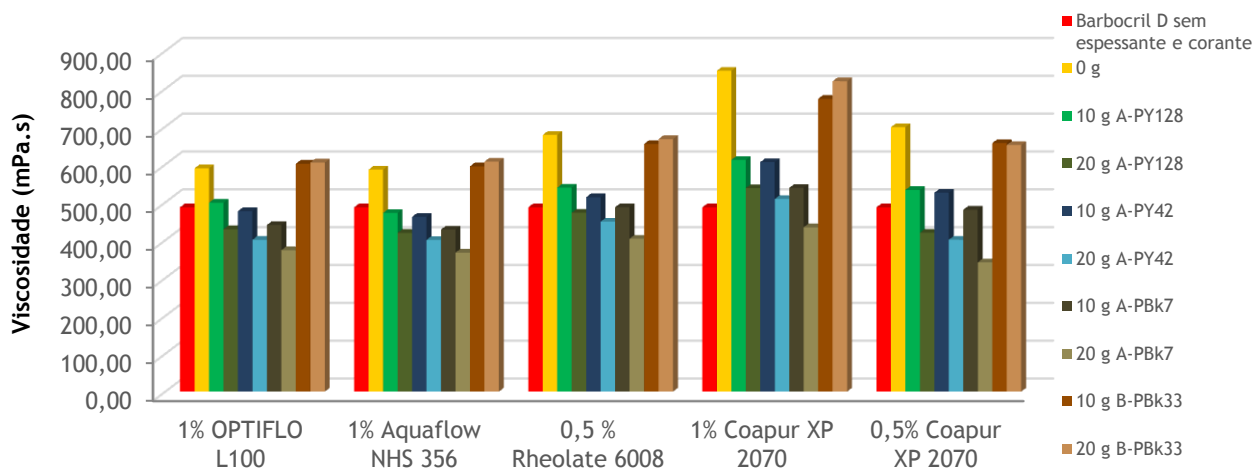


Figura 20. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a 200 s^{-1} .

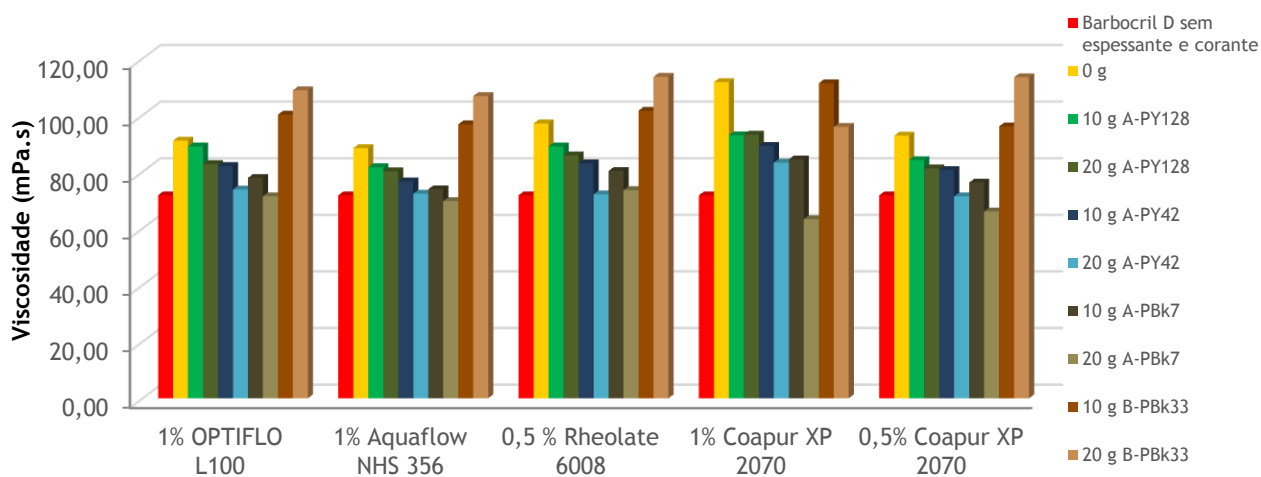


Figura 21. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a $5\,000 \text{ s}^{-1}$.

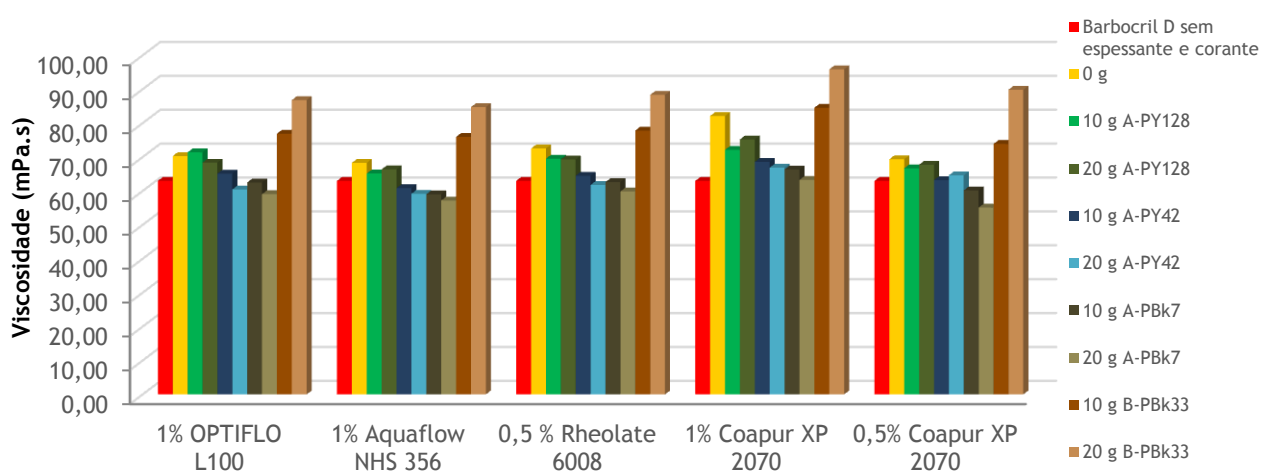


Figura 22. Comportamento reológico do Barbocril D com os diferentes corantes a $10\,000 \text{ s}^{-1}$.

Quanto às tintas Barbocril P e D, ao adicionar o corante B-PBk33 a viscosidade da tinta sofre uma variação muito superior em relação aos outros corantes. Isto pode dever-se ao facto de este pigmento conter na sua composição óxido de ferro e de manganês. Em termos de

espessante, para esta tinta o espessante que não é afetado pela adição dos diferentes corantes é o Aquaflow NHS 356.

Nas Figuras 23, 24 e 25 pode-se visualizar o comportamento reológico da tinta Barbocril TR com os diferentes corantes para diferentes taxas de corte.

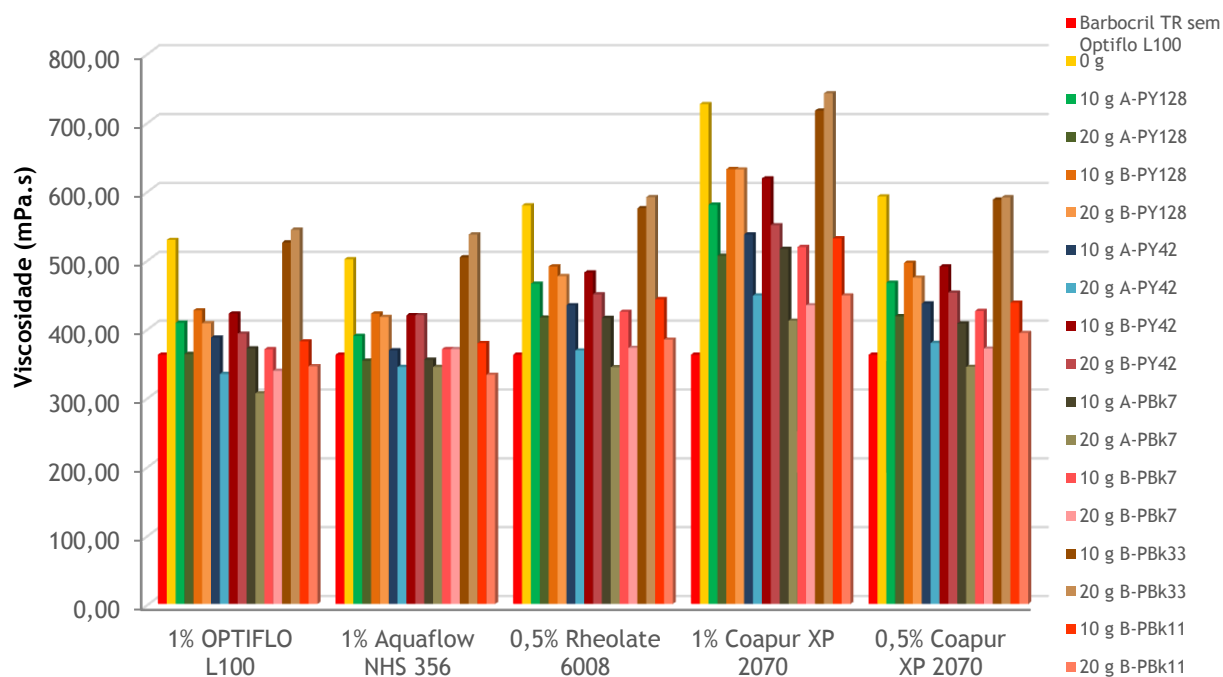


Figura 23. Comportamento reológico do Barbocril TR com os diferentes corantes a 200 s^{-1} .

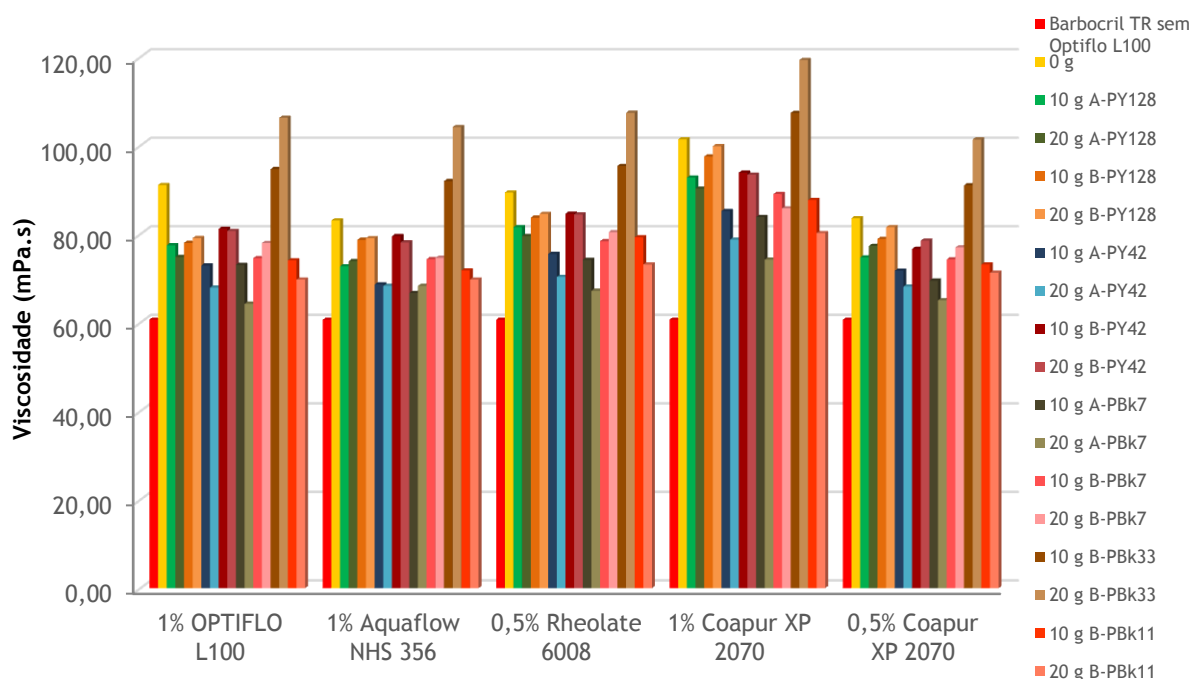


Figura 24. Comportamento reológico do Barbocril TR com os diferentes corantes a $5\,000 \text{ s}^{-1}$.

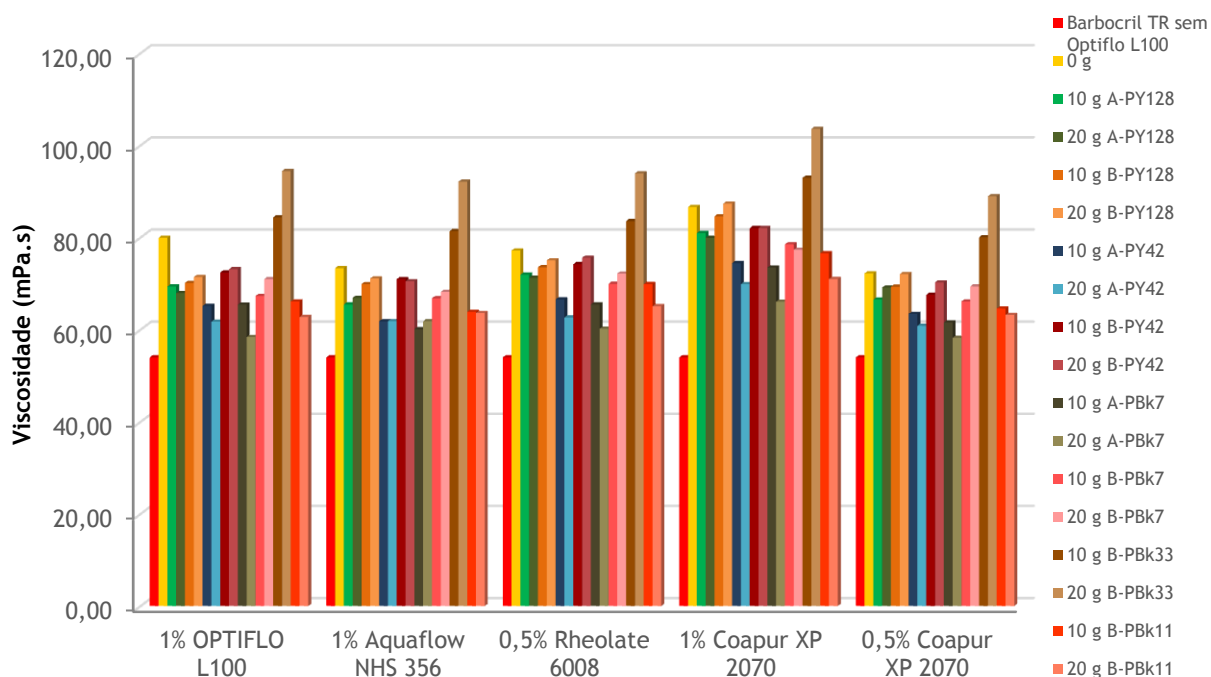


Figura 25. Comportamento reológico do Barbocril P com os diferentes corantes a $10\,000\text{ s}^{-1}$.

Relativamente à tinta Barbocril TR além dos corantes acima mencionados, escolheram-se quatro corantes da empresa B: B-PY128, B-PY42, B-PBk7 e B-PBk11. Tal como nos outros corantes, os corantes B-PY128 e B-PBk7 são corantes orgânicos e os B-PY42 e B-PBk11 são corantes inorgânicos. Ao analisar as figuras pode constatar-se que os corantes da empresa B têm menos perda de viscosidade em relação aos corantes da empresa A. Para além disso, ao adicionar-se mais 10 g de corante aos ensaios, na empresa B a viscosidade não se altera de forma significativa. Quanto à tinta Barbocril TR, pode-se inferir que a tecnologia utilizada no fabrico dos diferentes corantes afeta a viscosidade da mesma. Quanto aos espessantes o espessante menos influenciado é o Aquaflow NHS 356.

Em suma, o espessante Aquaflow NHS 356 apesar de não permitir obter uma viscosidade tão elevada quanto ao espessante padrão (Optiflo L100), é aquele que quando se adiciona os diferentes corantes não sofre uma variação de viscosidade significativa. Além disso pode-se referir que, com os resultados obtidos, a tecnologia utilizada pela empresa B não afeta significativamente a viscosidade nas tintas analisadas.

5 Conclusões

Com base neste trabalho é possível concluir que a adição de corantes tem influência no comportamento reológico de uma tinta aquosa, o que nos leva a afirmar que o principal objetivo foi cumprido.

Relativamente à primeira parte do trabalho, ou seja, o estudo da influência de um espessante numa tinta, foi efetuada uma pesquisa para perceber se o espessante utilizado pela Barbot poderia ser substituído por outros espessantes economicamente mais rentáveis. O espessante usado pela Barbot é o Optiflo L100, já os potenciais espessantes são: o Aquaflow NHS 356, Rheolate 6008 e Coapur XP 2070. Os testes foram realizados em quatro tintas comercializadas pela Barbot: Dioplaste P, Barbocril P, D e TR. Assim, além de estudar o comportamento reológico de uma tinta, também foi estudado a brancura, a opacidade, o brilho e a lacagem.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que qualquer um dos potenciais espessantes pode substituir o Optiflo L100, uma vez que o comportamento reológico do Aquaflow NHS 356, Rheolate 6008 e Coapur XP 2070 são aproximadamente iguais ao comportamento do Optiflo L100. Além disso, as características de todos os ensaios foram semelhantes entre si.

Deste modo, como os diferentes ensaios não apresentavam diferenças significativas no seu comportamento, foi realizada uma análise económica, tendo em conta o consumo de Optiflo L100 durante o ano 2015, na produção das tintas acima mencionadas. Ao substituir o espessante usado pelo Aquaflow NHS 356 prevê-se uma poupança financeira anual de 36 %, enquanto ao substituir pelo Rheolate 6008 a poupança seria de 64 % e pela substituição do Coapur XP 2070 obter-se-ia uma poupança de 42 %. Em suma, pode-se dizer que o Rheolate 6008 apresenta vantagens em relação aos outros espessantes.

Quanto à segunda parte do trabalho, influência na adição de corantes na reologia de uma tinta aquosa, foram efetuados testes com corantes de duas empresas diferentes. Contudo esta comparação só foi possível efetuar numa tinta comercializada pela Barbot. Escolheu-se a tinta Barbocril TR, uma vez que esta tinta, por ser transparente, permite incorporar maior quantidade de corante.

Com este estudo foi possível concluir que o espessante Aquaflow NHS 356 é aquele que, ao adicionar os diversos corantes, não sofre uma variação significativa em termos de viscosidade. Contudo, a viscosidade obtida não é tão elevada ao comparar com o espessante padrão. Para além disso, pode-se afirmar que a tecnologia utilizada no fabrico dos corantes interfere na

viscosidade de uma tinta. Pelos resultados obtidos, a tecnologia utilizada pela empresa B não afeta significativamente a viscosidade das tintas analisadas.

5.1 Objetivos Realizados

Esta dissertação teve como principal objetivo compreender a influência da adição de corantes numa tinta decorativa aquosa, isto é, pretende-se que o leitor, após a análise deste trabalho, fique a entender o comportamento reológico de uma tinta após a adição de corantes, conhecendo assim a variação de viscosidade. Assim sendo, após a execução do trabalho, pode-se afirmar que o objetivo foi cumprido.

Inicialmente neste estudo foram abordados a evolução das tintas ao longo dos tempos e os principais constituintes da mesma e a sua funcionalidade, focando-se nas funcionalidades dos espessantes e dos corantes. No decorrer do trabalho, especificou-se os vários procedimentos experimentais executados e foi feita uma apreciação final dos resultados obtidos. Por fim, foi realizada uma análise económica comparando o custo do espessante padrão com o custo dos possíveis espessantes a substituir nas tintas Dioplaste P, Barbocril P, D e TR, a fim de haver uma redução de custos para produção destas tintas.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Para finalizar este estudo foi necessário realizar um último teste. Este teste é designado como teste do *Rub Out*, em que se determina, visualmente se há ou não variação de cor. Para além disso, é também um teste que serve para verificar se ocorre ou não floculação do pigmento.

Na Figura 26 está apresentado um teste de *Rub Out*, em que do lado direito da imagem não existe variação de cor nem floculação, enquanto que do lado esquerdo pode-se visualizar que existe variação de cor.

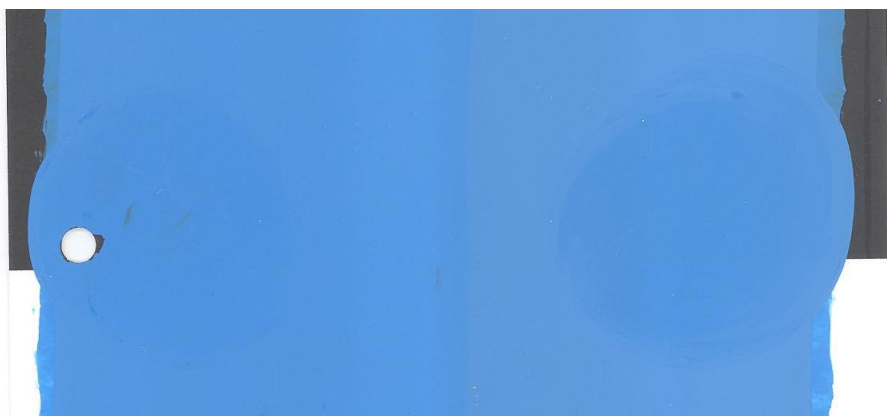


Figura 26. Exemplo de um teste de *Rub Out*.

Deste modo, prepararam-se cartas de contraste para os diferentes ensaios, de acordo com o procedimento seguinte:

1. Identificar convenientemente as cartas de contraste para todos os ensaios.
2. Com um aplicador de barra com abertura de 200 μm , aplicar o ensaio pretendido. Deixar secar 2 min à temperatura ambiente.
3. No centro da carta, do lado direito com o dedo indicador esfregar ligeiramente em círculo.
4. Deixar secar 24 h no laboratório, com temperatura e humidade controlada.
5. Analisar visualmente as cartas e verificar se houve alteração de cor.
6. Na parte branca da carta, no espectrofotómetro, ler as diferenças de cor e a força corante. É de notar que temos que comparar os ensaios dos novos espessantes com os ensaios do espessante padrão.

Após a realização deste ensaio verificou-se que nenhuns dos ensaios apresentavam variação de cor significativa, em relação aos ensaios com o espessante padrão. Mais uma vez, comprovamos que qualquer um dos novos espessantes utilizado pode substituir o espessante padrão. No Anexo 3 encontram-se algumas imagens deste teste.

5.3 Limitações e Trabalhos Futuros

Como foi mencionado durante este trabalho, com a adição dos corantes nos ensaios realizados, estes não apresentavam um comportamento constante, por isso seria necessário fazer um estudo mais aprofundado. Isto é, numa futura investigação dever-se-ia utilizar mais corantes tanto da empresa A, como da B. Além disso, seria também interessante realizar estes ensaios, tanto da adição de corantes, como a adição dos novos espessantes, noutras bases de tintas utilizadas pela Barbot e medir as viscosidade desses ensaios noutros viscosímetros.

5.4 Apreciação final



Após a leitura deste trabalho, o leitor terá as ferramentas necessárias para realizar novos ensaios em diferentes tintas, tanto para testar novos espessantes, bem como outros corantes.



Referências

1. Nogueira, J.L., Noções básicas e vernizes - Volume I. Coleção ARCP-Associação Rede de Competências em Polímeros.
2. Tintas, A.P.d., <http://www.aptintas.pt/>. (acedido em 15 de Setembro de 2015).
3. de Carvalho Alua, P.M.N., Otimização da opacidade de tintas aquosas. 2012, Instituto Superior Técnico.
4. LeSota, S., Coatings - Encyclopedic Dictionary. Federation of Societies for Coatings Technology.
5. BASF, Guia prática sobre modificadores reológicos. 2013 Campos, J.M, Notas para o estudo da Mecânica dos Fluidos. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2011
6. Gebhard, S., A practical Approach to Rheology and Rhometry. Gebrueder HAAKE GmbH. 1998
7. Virc, J., Rheology and coatings. 2011(apresentação para uma formação)
8. Raya, J., Deep dive on Rheology modifiers. 2015. (apresentação para uma formação)
9. Annika Björn, Paula Segura de La Monja, Anna Karlsson, Jörgen Ejlerstsson and Bo H. Svensson (2012). Rheological Characterization, Biogas, Dr. Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0204-5, InTech.
10. Nogueira, J.L., Noções básicas e vernizes - Volume III. Coleção ARCP-Associação Rede de Competências em Polímeros.
11. Saucy, D., Avoiding Viscosity loss on Tinting, <http://coatings.specialchem.com/tech-library/article/avoiding-viscosity-loss-on-tinting?p=1>. (acedido em 15 de Setembro de 2015).
12. Tintas Dyrup, <http://www.dyrup.pt/glossario.aspx#L>. (acedido a 26 de Dezembro de 2015).

Anexos 1- Instruções de utilização do reómetro

De modo a utilizar o reómetro de uma forma adequada, sugere-se que siga o procedimento a baixo descrito.

1. Ligar o reómetro e o respetivo computador de aquisição de dados.
2. Abrir o programa *Reocompass* e verificar se o ar comprimido está ligado (manípulo paralelo à tubagem).
3. No botão  do Painel de controlo do programa (lado direito numa barra lateral), carregar em Inicialize.
4. Retirar a almofada e o protetor.
5. Escolher o sistema de medição, prato-prato ou cone-prato, de modo a que o *gap* seja maior do que três vezes o diâmetro das partículas (deve consultar-se as fichas de especificação das matérias-primas de modo a saber-se qual o valor máximo de diâmetro). Notar que o sistema de medição cone-prato, está truncado para um *gap* de 100 µm, enquanto no sistema de medição prato-prato, o *gap* deve ser especificado pelo utilizador.
6. Para introduzir o sistema de medição, alinhar a linha inscrita no cone ou prato com a linha do encaixe.
7. No painel de controlo, especificar na posição de espera, 120,000 mm, na posição de carga, 100,000 mm e na temperatura, 25°C. Caso seja utilizado o prato-prato como sistema de medição, tem que se especificar um *gap*. Tal como referido anteriormente, este deve ser ligeiramente superior a três vezes o diâmetro das partículas. De seguida, clicar em Set value.
8. Caso seja a primeira medição do dia ou se troque o dispositivo de medição, na barra superior selecionar Measuring Set, Start service function, Adjust measuring system inertia. Na janela aberta, selecionar Start adjustment, após a medição, selecionar Save e Close.
9. Caso seja a primeira medição do dia ou se troque o dispositivo de medição, deve-se ainda selecionar no painel de controlo Set zero-gap.
10. Ainda no painel de controlo, selecionar o botão , para o dispositivo subir.
11. De seguida, selecionar o teste pretendido:
 - a. Teste do limite viscoelástico: Se se pretender determinar o limite viscoelástico de uma amostra, isto é, a tensão máxima que se pode aplicar a uma amostra

- sem que ela deixe de se comportar como um material viscoelástico, deve-se selecionar no menu Visco-elastic liquids e no sub-menu Oscillation, amplitude sweet (ver Figura 24).
- b. Teste do 3ITT: De modo a conhecer-se a capacidade de uma amostra recuperar a sua viscosidade após deformação, deve-se selecionar no menu Visco-elastic liquids, no sub-menu Oscillation, thixotropy e optar no Project Templates por Thixotropy 3ITT, Osc-Rot-Osc (ver Figura 24).
 - c. Teste da Flow Curve: Se o objetivo do teste for avaliar o nível de tixotrópico de uma amostra, deve-se selecionar no menu Visco-elastic liquids, no sub-menu Rotation, flow curve e optar no Project Templates por Flow curve, default (ver Figura 27).
 - d. Teste de varrimento de frequências: Por forma a analisar-se o comportamento da tinta após um longo período de armazenamento, deve-se selecionar no menu Visco-elastic liquids, no sub-menu Oscillation, frequency sweep e optar no Project Templates por Frequency sweep, visco-elastic (ver Figura 27).
12. De seguida, deve-se criar o projeto. No menu Project (ver Figura 28), selecionar  e arrastar Device para baixo da caixa Start. Abrindo em  a barra inferior Details (ver Figura 28), selecionar no Device function, Initialize device.
 13. De seguida, colocar um novo Device e em Device function selecionar Adjust measuring system inertia. Na divisão Picture, Title, Buttons, colocar os botões Skip e Continue.
 14. Colocar um novo Device, e selecionar Detect zero-gap no Device function. Colocar também os botões Skip e Continue.
 15. Adicionar um novo Device e em Device function selecionar Move to loading position. Definir 100,00 mm no loading position.
 16. De seguida, adicionar um Wait e em Wait Conditions e optar por button continue' is pressed. No separador Instruction, escrever "Carregar amostra" e no separador Picture, Title, Buttons, selecionar os botões Skip e Continue.
 17. Entre o Wait e o View, adicionar um Device e em Device function selecionar Move to trim or measuring position.
 18. No Measurement já existente no projeto, onde, para os diferentes testes, são especificados diferentes parâmetros. Notar que os valores de seguida mencionados são meramente indicativos e variam consoante a amostra a analisar, sendo o separador decimal a vírgula.

a. Teste do limite viscoelástico:

i. $1 - \gamma$:

1. *Data points*:

- a. *Number*: 39
- b. *Duration*: Constant
- c. *Point*: 2 s
- d. *Interval*: 78 s

2. Selecionar Amplitude and Frequency

- a. *Variable*: Strain (oscillating)
- b. *Profile*: Ramp logarithmic
- c. *Initial*: Valor inferior ao limite viscoelástico, 0,05% deve ser suficiente.
- d. *Final*: 100%
- e. *Variable*: Angular Frequency
- f. *Profile*: Constant
- g. *Value*: 7 1/s

3. *Profile Calculator*

- a. *Mode*: Set point density
- b. *Point density*: 10 (este valor deve ser ajustado consoante o número de pontos que se pretende obter, são sugeridos pelo menos 20 pontos)

4. Apply

b. Teste do 3ITT:

i. $1 - \gamma$:

1. *Data points*:

- a. *Number*: 5
- b. *Duration*: Constant
- c. *Point*: 4 s
- d. *Interval*: 20 s

2. Selecionar Amplitude and Frequency

- a. Variable: *Strain (oscillating)*
- b. Profile: Constant
- c. Value: 1 % (deve corresponder a metade do *limit linear range (gamma)* obtido no teste do limite viscoelástico)
- d. Variable: Frequency
- e. Profile: Constant
- f. Value: 5 Hz

ii. 2 - γ .:

1. Data points:

- a. Number: 5 (o suficiente para deformar a amostra)
- b. Duration: Constant
- c. Point: 2 s
- d. Interval: 10 s

2. Selecionar Set Value

- a. Variable: *Shear Rate*
- b. Profile: *Constant*
- c. Value: 5000 1/s

iii. 3 - γ :

1. Data points:

- a. Number: 50
- b. Duration: Constant
- c. Point: 4 s
- d. Interval: 200 s

2. Selecionar Amplitude and Frequency

- a. Variable: *Strain (oscillating)*
- b. Profile: Constant

- c. *Value: 1 %* (deve corresponder a metade do *limit linear range (gamma)* obtido no teste do limite viscoelástico)
- d. *Variable: Frequency*
- e. *Profile: Constant*
- f. *Value: 5 Hz*

c. Teste da *Flow Curve*:

- i. Selecionar a caixa 1 e com o botão do lado direito do rato, selecionar *Insert interval*

ii. 1 - γ .:

1. *Data Points*:

- a. *Duration: Ramp logarithmic*
- b. *Initial: 3 s*
- c. *Final: 9 s*

2. Selecionar *Set Value*

- a. *Profile: Ramp logarithmic*
- b. *Initial: 0,5*
- c. *Final: 10000* (caso a amostra salte para fora da zona de teste durante o ensaio, este valor deve ser reduzido)

3. *Profile Calculator*

- a. *Mode: Set point density*
- b. *Point density: 8* (este valor deve ser ajustado consoante o número de pontos que se pretende obter, são sugeridos pelo menos 30 pontos)

4. *Apply*

iii. 2 - γ .:

1. *Data Points*:

- a. *Duration: Ramp logarithmic*
- b. *Initial: 3 s*

c. *Final: 9 s*

2. Selecionar *Set Value*

a. *Profile: Ramp logarithmic*

b. *Initial: 10000* (deve ser colocado o mesmo valor que no *Final* do intervalo anterior)

c. *Final: 0,5*

3. *Profile Calculator*

a. *Mode: Set point density*

b. *Point density: 8* (este valor deve ser ajustado consoante o número de pontos que se pretende obter, são sugeridos pelo menos 30 pontos)

4. *Apply*

d. Teste de varrimento de frequências:

i. 1 -y :

1. *Data points:*

a. *Number: 39*

b. *Duration: Constant*

c. *Point: 2 s*

d. *Interval: 78 s*

2. Selecionar *Amplitude and Frequency*

a. *Variable: Strain (oscillating)*

b. *Profile: Constant*

c. *Value: 1 %* (deve corresponder a metade do *limit linear range (gamma)* obtido no teste do limite viscoelástico)

d. *Variable: Frequency*

e. *Profile: Ramp linear*

f. *Initial: 1 Hz*

g. *Final: 20 Hz*

3. *Profile Calculator*

a. *Mode: Set point density*

b. *Point density: 2 pt/Hz*

4. Apply

19. Entre o Measurement e o End, adicionar um Device e em Device function selecionar Move to loading position.
20. Após o programa estar concluído, selecionar no topo Start, identificando em *Name* a amostra e selecionar o botão Continue.
21. Caso já se tenha efetuado o Adjust measuring system inertia para o sistema de medição selecionado, pode-se selecionar Skip para saltar esse passo. Caso contrário, deve selecionar-se Continue, por forma a que o sistema ajuste o sistema de medição de inércia.
22. Caso o Detect zero-gap já tenha sido feito para o sistema de medição selecionado, pode-se também selecionar Skip para saltar esse passo. Caso contrário, deve selecionar-se Continue, por forma a que o sistema ajuste o sistema de medição de inércia e determine a distância nula entre pratos ou entre cone-prato.
23. Quando chegar ao Wait, o utilizador deve carregar a amostra e colocar ratoeira do solvente. Quando já se tiver efetuado os passos anteriores, carregar em Continue. Quando o reómetro deixar de se mover e estiver no passo Move to trim or measuring position, o utilizador deve limpar o excesso de tinta com a espátula apropriada, tapar a ratoeira do solvente, de modo a que este não fique a tocar na haste do medidor e selecionar o botão Continue.
24. Durante a realização do teste o utilizador deve verificar que a amostra não é atirada para fora e se não se passa algo de anormal.
25. No final do teste, após a elevação do sistema de medição, este deve ser retirado e limpo, de modo a que o chip não entre em contato com a água. Após a sua limpeza, este deve ser colocado no respetivo estojo de armazenamento, por forma a evitar a sua danificação.
26. Caso se pretenda analisar uma outra amostra, gravando essa análise no mesmo ficheiro, basta repetir os passos a partir do ponto 19. Podendo sempre alterar os parâmetros introduzido no Measurement, antes de iniciar o teste.
27. Para desligar o reómetro, premir o botão Online deste, colocar o protetor e a almofada e carregar no botão ↓ até à posição de repouso. Quando no monitor do

reômetro aparecer a opção Park, deixar de carregar na seta e selecionar Park. Por fim, desligar no botão lateral.

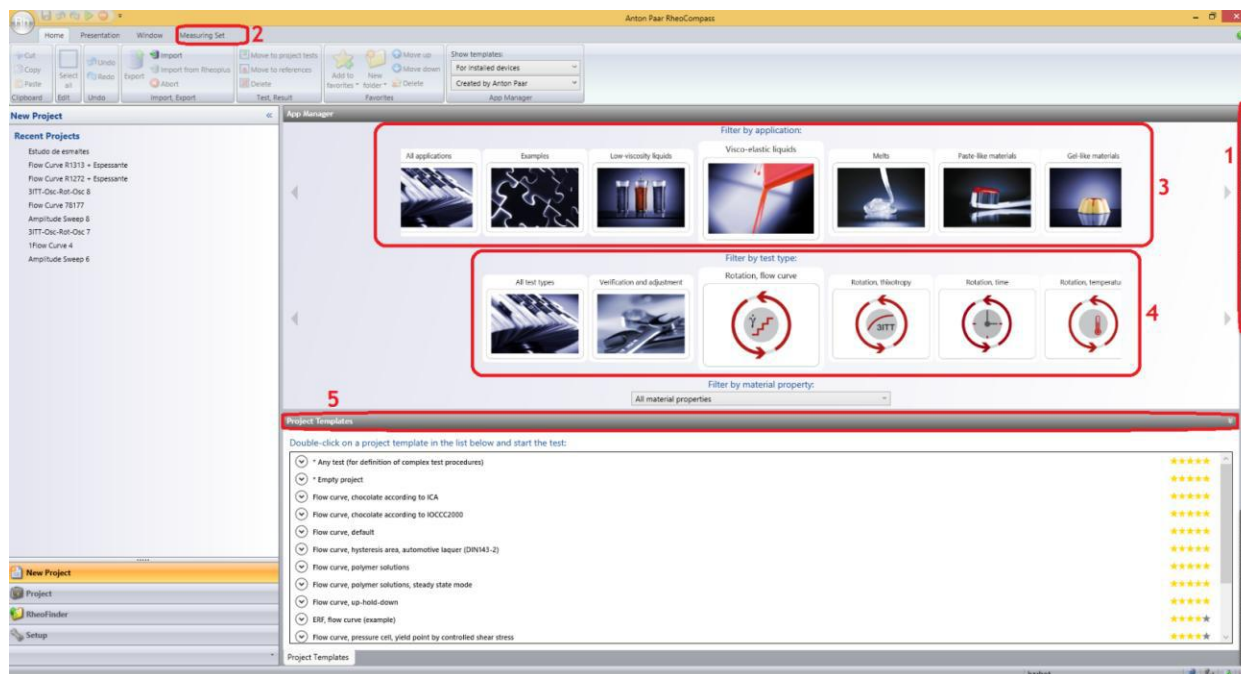


Figura 27. Localização do painel de controlo, do *Measuring Set*, do menu, do sub-menu e do *Project Templates* no RheoCompas.

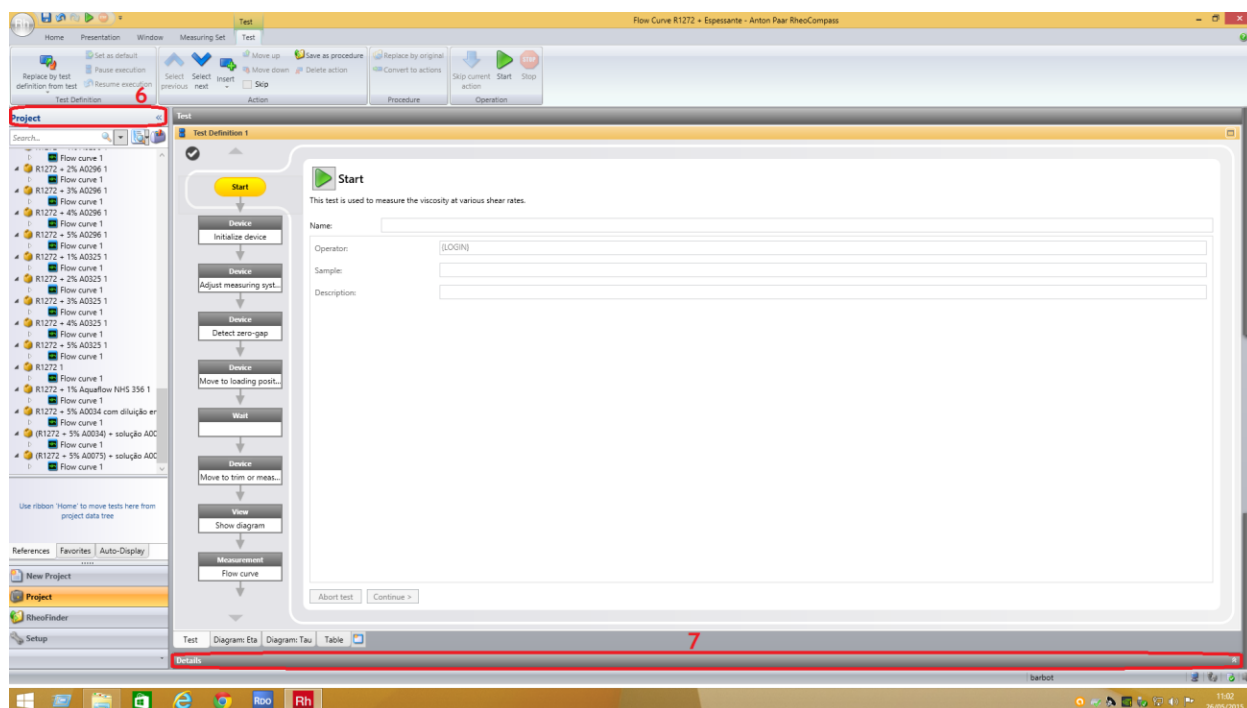


Figura 28. Localização do *Project* e do separador *Details* no *RheoCompass*.

Legenda:

- 1 - Painel de Controlo
- 2 - *Measuring set*
- 3 - *Menu*
- 4 - *Sub-menu*
- 5 - *Project Template*
- 6 - *Project*
- 7 - *Details*

Anexo 2 - Resultados experimentais - Viscosímetro Stormer, Brookfield e ICI.

Nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 pode-se visualizar as viscosidades a baixas, médias e altas taxas de corte para os ensaios com o Dioplaste P, Barbocril P,D e TR com os diferentes espessantes.

Tabela 9. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Dioplaste P com os diferentes espessantes.

Ensaio	Stormer (Pa·s)	Brookfield - P6/100 rpm (Pa·s)	Viscosidade ICI (Pa·s)
6567.DP2	2,1	4,0	0,16
6567.DP3	2,0	3,7	0,16
6567.DP4	2,0	3,8	0,15
6567.DP5	2,3	4,0	0,16

Tabela 10. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril P com os diferentes espessantes.

Ensaio	Stormer (Pa·s)	Brookfield- P6/2 rpm (Pa·s)	Viscosidade ICI (Pa·s)
6654.BP2	1,8	48,0	0,11
6654.BP3	1,7	47,0	0,10
6654.BP4	2,0	53,0	0,12
6654.BP5	2,5	66,0	0,11
6654.BP6	2,1	61,0	0,11

Tabela 11. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril D com os diferentes espessantes.

Ensaio	Stormer (Pa·s)	Brookfield - P6/2 rpm (Pa·s)	Viscosidade ICI (Pa·s)
6654.BD2	1,7	47,0	0,09
6654.BD3	1,7	45,0	0,08
6654.BD4	2,0	55,0	0,09
6654.BD5	2,4	65,0	0,11
6654.BD6	2,2	62,0	0,10

Tabela 12. Viscosidade Stormer, Brookfield e ICI para a tinta Barbocril TR com os diferentes espessantes.

Ensaio	Stormer (Pa·s)	Brookfield - P6/2 rpm (Pa·s)	Viscosidade ICI (Pa·s)
6654.BTR2	1,5	41,0	0,12
6654.BTR3	1,4	42,0	0,08
6654.BTR4	1,8	50,0	0,09
6654.BTR5	2,3	62,0	0,11
6654.BTR6	1,9	56,0	0,09

Anexo 3 - Figuras do Teste *Rub Out*

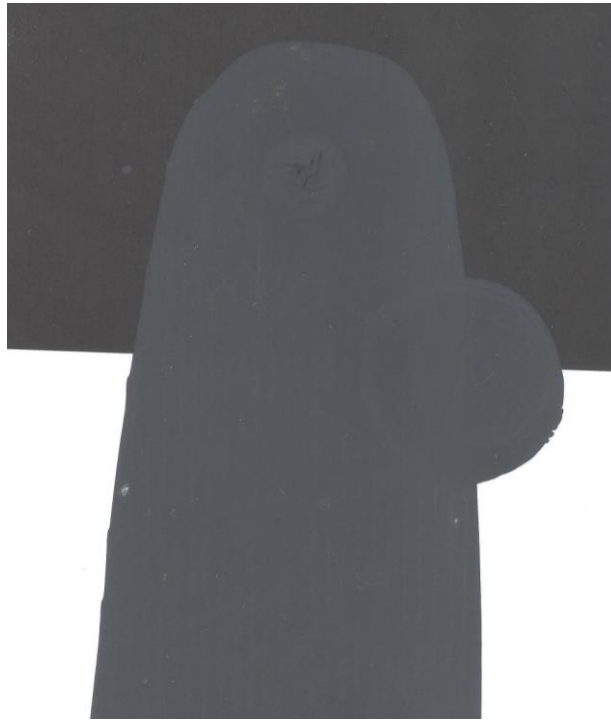


Figura 29. Teste de *Rub Out* do ensaio do Dioplaste P com o espessante Aquaflow NHS 356 e com o corante AS.

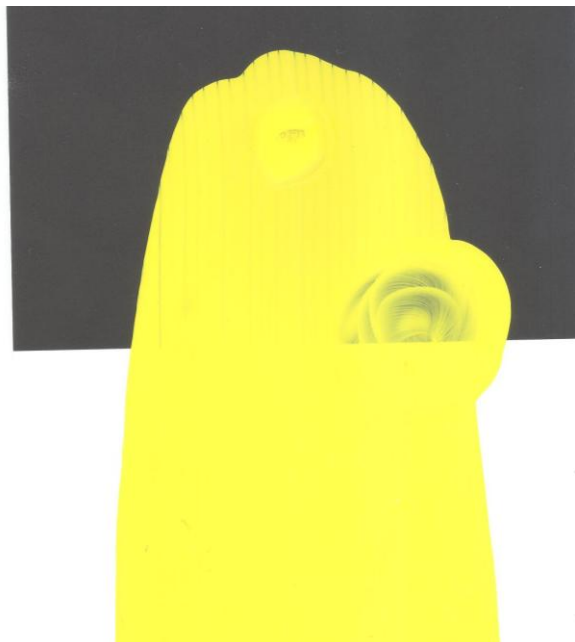


Figura 30. Teste de *Rub Out* do ensaio do Barbocril P com o espessante Rheolate 6008 e com o corante MS.

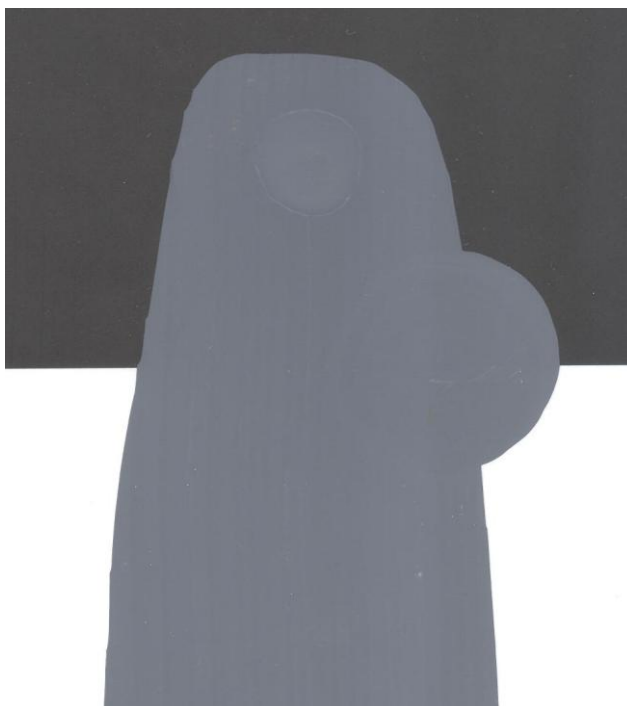


Figura 31. Teste de *Rub Out* do ensaio do Barbocril P com o espessante Coapur XP 2070 e com o corante CX.



Figura 32. Teste de *Rub Out* do ensaio do Barbocril TR com o espessante Optiflo L 100 e com o corante A- PY42 e B-PY42.